

Reaktionen von Hydrido- und Alkylmetallkomplexen mit Inaminen

Harald Brix

1977



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553810_0070

Reaktionen von Hydrido- und Alkylmetallkomplexen
mit Inaminen

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
des
Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt
von
Harald Brix
aus
Röthenbach bei Nürnberg

1977



1. Berichterstatter: Prof.Dr.W.Beck

2. Berichterstatter: Prof.Dr.H.Nöth

Tag der mündlichen Prüfung: 21.12.1977

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1974 bis Oktober 1977 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München durchgeführt.

Meinem Lehrer

Herrn Prof.Dr.Wolfgang Beck

danke ich herzlich für viele Anregungen, seine Unterstützung und sein stetiges Interesse am Fortgang dieser Arbeit.

Meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis

	Seite
A Einleitung und Aufgabenstellung	1
B Reaktionen von Übergangsmetallhydriden	3
I Einleitung und Literaturübersicht	3
II Reaktionen von Metallcarbonylhydriden	6
1 η^5 -Cyclopentadienyltricarbonylhydride $(\eta^5-L)(CO)_3MH$ der VI.Nebengruppe	6
1.1 Literaturübersicht	6
1.2 Allgemeine Darstellung und Verbindungstypen	6
1.3 η^3 -Acryloyl-Komplexe $(\eta^5-L)(CO)_2M[\overline{C(O)C(NR_2)=CHR^1}]$..	7
1.3.1 Darstellung und Eigenschaften	7
1.3.2 Struktur und Bindungsverhältnisse	9
1.3.3 Stereoisomere	17
1.3.4 Reaktionsmechanismus	21
1.3.4.1 Insertion des Alkins in die Metall-Wasserstoff- Bindung	22
1.3.4.2 CO-Insertion in die Metall-Vinyl-Bindung	24
1.3.5 Chemische Eigenschaften	25
1.3.5.1 Thermische Reaktionen	25
1.3.5.2 Reaktionen mit HBF_4	30
1.4 η^2 -Acylaminocarben-Komplexe $(\eta^5-L)(CO)_2M[\overline{C(O)C(HR^1)C(NR_2)}]$	39
1.4.1 Darstellung und Eigenschaften	39
1.4.2 Struktur	42
1.4.3 Stereoisomere	45
1.4.4 Reaktionsmechanismus	47
1.4.5 Chemische Eigenschaften	49
1.4.5.1 Thermische Reaktionen	49
1.4.5.2 Reaktionen mit Elektrophilen	49
1.4.5.3 H,D-Austausch an C^2	51
1.4.5.4 Hydrolyse der Silyl-Verbindungen (4d,e)	52
1.5 $CC-\eta^2$ -Ketenimmonium-Komplexe $(\eta^5-L)(CO)_2M[R^1HC=C(NR_2)]$	53
1.5.1 Darstellung und Eigenschaften	53
1.5.2 Struktur	54

	Seite
1.5.3	Stereoisomere und dynamisches Verhalten 58
1.5.4	Reaktionsmechanismus 63
1.6	Reaktion von $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MH}$ mit $\text{PhS-C}\equiv\text{C-NEt}_2$ 65
1.6.1	Struktur und dynamisches Verhalten 65
1.7	Reaktion von $(\text{HBpz}_3)(\text{CO})_3\text{WH}$ und $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{CrH}$ mit $\text{Me-C}\equiv\text{C-NEt}_2$ 68
2	h^5 -Cyclopentadienyldicarbonylphosphithydride $(\text{h}^5\text{-L})(\text{CO})_2(\text{PR}_3^3)\text{MH}$ der VI.Nebengruppe 69
2.1	h^1 -(1-Aminovinyl-)Komplexe $(\text{h}^5\text{-L})(\text{CO})_2(\text{PR}_3^3)\text{M}[\text{C}(\text{NR}_2)=\text{CHR}^1]$ 69
2.1.1	Darstellung und Eigenschaften 69
2.1.2	Struktur 71
2.1.3	Chemische Eigenschaften 72
2.2	h^3 -Acryloyl-Komplexe $(\text{h}^5\text{-L})(\text{CO})(\text{PR}_3^3)\text{M}[\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{NR}_2)=\text{CHR}^1]$ 73
2.2.1	Darstellung und Eigenschaften 73
2.2.2	Struktur 74
2.2.3	Chemische Eigenschaften 76
2.3	Reaktionsmechanismus 77
3	Reaktionen von Metallcarbonylhydriden anderer Nebengruppen 79
3.1	Struktur 80
III	Reaktionen von Bis- $(\text{h}^5\text{-cyclopentadienyl-})$ hydriden 81
C	Reaktionen von Übergangsmetallalkylen 82
I	Literaturübersicht 82
II	Allgemeine Darstellung und Verbindungstypen 83
	1 Reaktionen von $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MR}^{\text{M}}$ mit $\text{Me-C}\equiv\text{C-NEt}_2$ 84
	2 Reaktion von $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoMe}$ mit $\text{H-C}\equiv\text{C-N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ 87
D	Anhang 89
E	Experimenteller Teil 93
F	Zusammenfassung 120
G	Literaturverzeichnis 122

A Einleitung und Aufgabenstellung

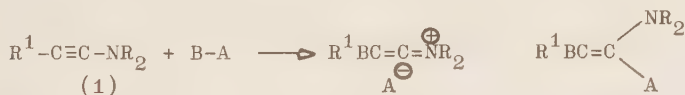
Das Reaktionsverhalten der Inamine erklärt sich aus den beiden Resonanzstrukturen (1A) und 1B). Dabei wird der induktive Effekt (-I) des Stickstoffs durch den mesomeren Effekt (+M) überkompensiert, so daß die Ketenimmonium-Struktur (1B) dominiert¹⁾:



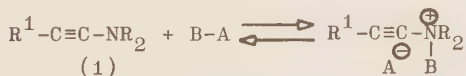
Der durch die Resonanz mit der Dreifachbindung bedingte sp^2 -artige Hybridisierungsgrad der Valenzorbitale des Stickstoffs läßt sich (durch NMR-spektroskopische Messungen der Größe der Kopplungskonstanten $^1\text{J}(^{15}\text{N}-^{13}\text{C})$) bestätigen²⁾.

Unabhängig von der Art der Inamin-Substituenten R und R^1 kann die aktivierte Dreifachbindung in Abhängigkeit von der Natur des angreifenden Elektrophils Additions- oder Cycloadditions-Reaktionen eingehen³⁾.

Mit einer polaren Bindung des Typs $\text{B}^{\delta+} - \text{A}^{\delta-}$ führt die Addition zu einem Ketenimmoniumsalz, das zum Enamin neutralisiert werden kann:

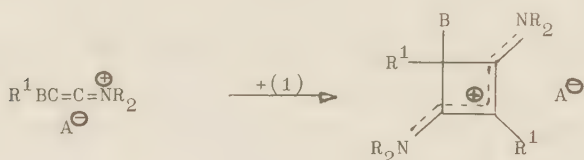


Es ist möglich, daß dem elektrophilen Angriff auf das C^2 -Atom eine reversible Addition an das Stickstoff-Atom vorausgeht, wie es für die Protonierung in wässriger Säure nachgewiesen wurde⁴⁾:

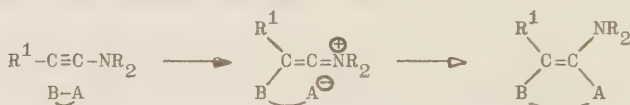


Da es sich bei der N-Protonierung um einen reversiblen Prozeß handelt, bleibt sie ohne Konsequenzen. Die Bildung des neu-

tralen Addukts hängt wesentlich von der Stärke und Größe der Base A^- ab. Ist A^- eine starke, relativ kleine Base wie z.B. EtO^- ⁵⁾, führt das Salz zum neutralen Addukt. Ist jedoch A^- eine schwache Base wie BF_4^- ⁶⁾ oder PhO^- ⁷⁾ oder eine starke aber sterisch behinderte Base wie z.B. R'_3CO^- ⁷⁾, wird das Kettenimmonium-Ion nicht von A^- , sondern vom ursprünglichen Inamin selbst angegriffen, wobei das sehr stabile Cyclobutenyl-Kation, ein Synthesebaustein für stabile Cyclobutadiene ⁸⁻¹¹⁾, entsteht:



Reagiert ein polares Molekül des Typs $B^{\delta+}-A^{\delta-}$ mit einem Inamin, so werden Cycloadditionsprodukte erhalten:



Als Zwischenstufe wird ein Zwitterion, das bisher jedoch noch nicht nachgewiesen werden konnte, diskutiert.

Aufgrund des in den meisten Fällen polaren Charakters der beteiligten Bindungen erscheint auch bei einer symmetrieerlaubten synchronen Cycloaddition die Formulierung eines intermediär auftretenden Zwitterions sinnvoll.

Gegenstand der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen ist die Reaktion der Inamine mit B-A, wenn BA ein Hydrid oder eine Alkylverbindung eines Nebengruppenmetalls ist. Besonderes Inte-

resse gilt dabei der Regio- und Stereoselektivität der Insertionsreaktion und der Produktverteilung in Abhängigkeit von den Inamin-Substituenten R, R¹ und von der Natur der metallorganischen Verbindungen B-A.

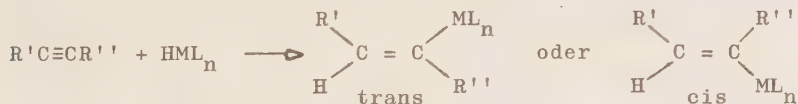
B Reaktionen von Übergangsmetallhydriden

I Einleitung und Literaturübersicht

Die Insertion von Acetylenen in Übergangsmetall-Wasserstoffbindungen stellt einen wichtigen Schritt bei der katalytischen Hydrierung, Oligomerisierung und Polymerisation von Acetylenen dar. In den vergangenen Jahren wurden solche Reaktionen - insbesondere im Hinblick auf Stereochemie und Reaktionsmechanismus - eingehend untersucht⁵⁹⁾.

Da die beiden zueinander orthogonalen π -Systeme des Acetylens mit den Metallorbitalen wechselwirken können, findet man bei diesen Insertionsreaktionen cis- oder trans-Addition.

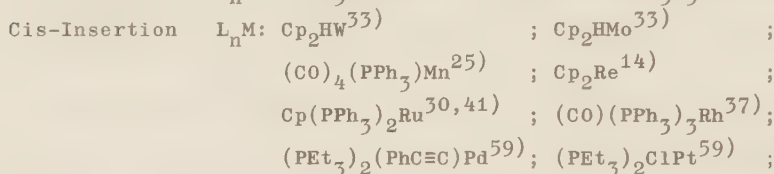
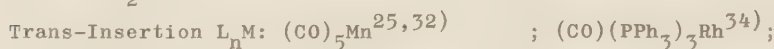
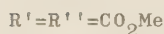
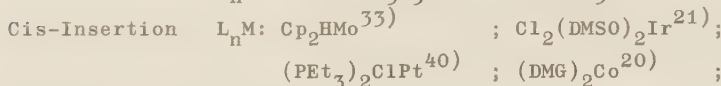
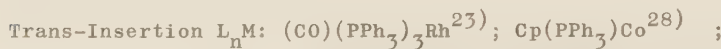
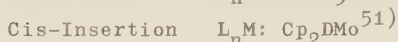
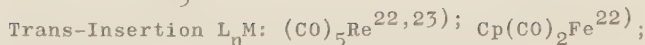
Im folgenden ist eine kurze Übersicht der Stereochemie von Insertionsreaktionen gegeben:



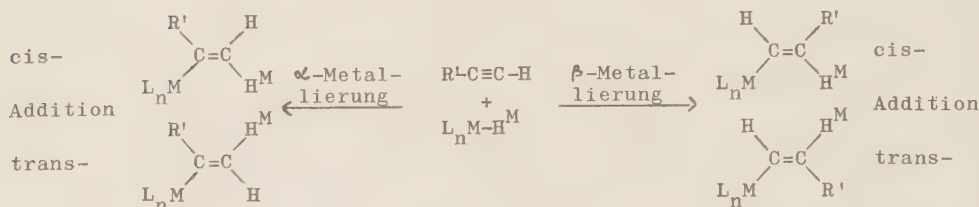
R'=R''= CF₃;

Trans-Insertion L_nM: (CO)₅Mn¹²⁾; (CO)₅Re¹⁷⁾;
Cp₂HMo³³⁾; Cp₂HW⁵¹⁾;
Cp₂Re⁵¹⁾

Cis-Insertion L_nM: (PEt₃)₂ClPt³⁷⁾; (PMe₂Ph)₃Cl₂Ir³⁸⁾;
Cp(PPh₃)₂Ru^{30,41)}; (CO)(PPh₃)₃Rh³⁴⁾;



Ist das Acetylen unsymmetrisch substituiert, können vier verschiedene Produkte entstehen:



In vielen Fällen schließen sich der Addition von M-H an ungesättigte Systeme Folgereaktionen - wie Eliminierung, Hydrierung und (in Gegenwart von CO) Hydroformylierung an⁶⁰).

Von den bisher erschienenen Arbeiten¹²⁻⁵⁵) über Reaktionen von Acetylenen mit Übergangsmetallhydriden beschäftigen sich die meisten mit Akzeptor-substituierten Acetylenen*. Acetylene mit

* Vgl. auch Fortschrittsberichte⁵⁶⁻⁵⁹).

+M-Substituenten wurden bis jetzt nur mit Hauptgruppen-Metallhydriden umgesetzt: 1-Alkinyläther mit Trialkylzinnhydriden $R'_3SnH^{63,64)}$ und Inamine mit den Alkylmetallhydriden $R'_3SnH^{63,64)}_1$ $R'_2GeH^{64)}$ und $R'_2AlH^{65)}$.

In Tab.1 sind die in dieser Arbeit eingesetzten Metallhydride und Inamine zusammengefaßt.

Tab.1 Eingesetzte Inamine (1) und Metallhydride (2)

(1)	Inamin	Lit. (Darst.)	(2)	Metallhydrid	Lit. (Darst.)
(1a)	$H-C\equiv C-NMe_2$	115	(2a)	$Cp(CO)_3^WH$	105 ^{a)}
(1b)	$H-C\equiv C-NEt_2$	116	(2b)	$MeCp(CO)_3^WH$	b)
(1c)	$H-C\equiv C-N(CH_2CH_2)_2O$	117	(2c)	$Ind(CO)_3^WH$	b)
(1d)	$H-C\equiv C-NPh_2$	116	(2d)	$HBpz_3(CO)_3^WH$	106
(1e)	$Me-C\equiv C-NMe_2$	118	(2e)	$Cp(CO)_3MoH$	105 ^{a)}
(1f)	$Me-C\equiv C-NEt_2$	116	(2f)	$Cp(CO)_3CrH$	105 ^{a)}
(1g)	$Ph-C\equiv C-NEt_2$	119	(2g)	$Cp(CO)_2PEt_3^WH$	107
(1h)	$PhS-C\equiv C-NEt_2$	120	(2h)	$Cp(CO)_2P(OPh)_3^WH$	108
(1i)	$Me_3Si-C\equiv C-NEt_2$	121	(2i)	$Cp(CO)_2P(OMe)_3^WH$	109
(1k)	$EtO_2C-C\equiv C-NEt_2$	122	(2k)	$Cp(CO)_2P(OMe)_3MoH$	108
(1l)	$\begin{array}{c} Me \\ \diagup \quad \diagdown \\ N \quad B-C\equiv C-NEt_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ N \\ Me \end{array}$	123	(2l)	$Cp(CO)_2P(OEt)_3MoH$	b)
			(2m)	$(CO)_5MnH$	112
			(2n)	$(CO)_4PPh_3MnH$	110
			(2o)	$(CO)(PPh_3)_3RhH$	111
			(2p)	Cp_2Wh_2	113
			(2q)	Cp_2ClZrH	114

a) Modifizierte Darstellung s.experimenteller Teil

b) Darstellung s.experimenteller Teil

II Reaktionen von Metallcarbonylhydriden

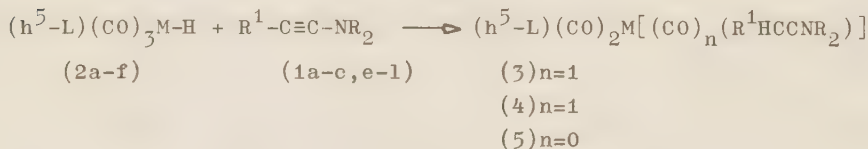
1 h^5 -Cyclopentadienyltricarbonylhydride* (h^5-L)(CO)₃MH der VI.Nebengruppe

1.1 Literaturübersicht

Von den vorstehend erwähnten Arbeiten über Acetylen-Insertionen in die Metall-Wasserstoff-Bindung beschäftigt sich nur eine mit einem Hydrid der VI.Nebengruppe⁵³⁾. In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen entstehen bei der Reaktion von $Cp(CO)_3WH$ mit $MeO_2C-C\equiv C-CO_2Me$ (in unterschiedlichen Ausbeuten) cis- und trans-Insertionsprodukte.

1.2 Allgemeine Darstellung und Verbindungstypen

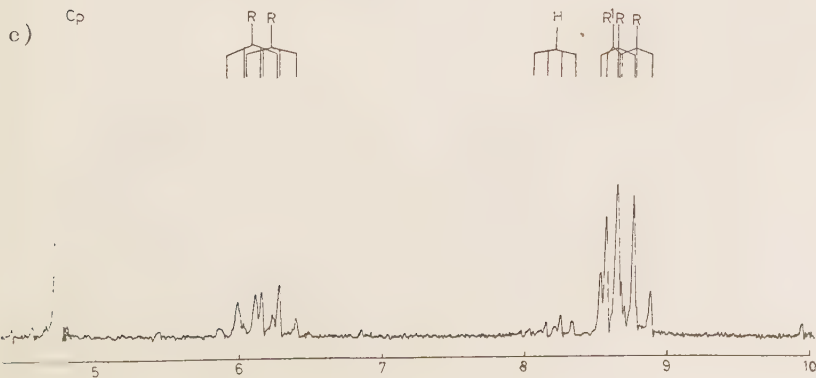
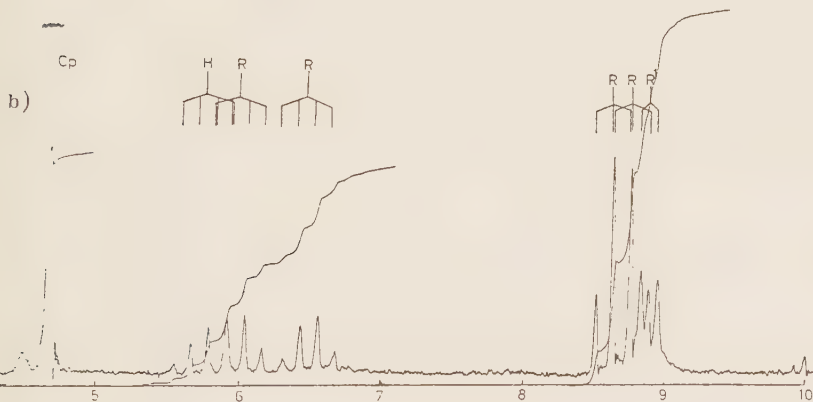
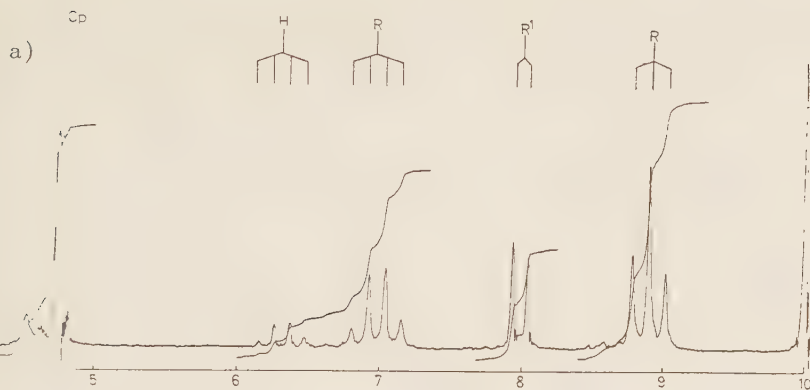
Tropft man bei Raumtemperatur zur Lösung eines Inamins (in Pentan, Et_2O , THF, Benzol o.ä.) die äquivalente Menge eines gelösten Cyclopentadienylhydrids, so entstehen sofort 1:1-Additionsprodukte in praktisch quantitativer Ausbeute. Einzige Ausnahme ist die Umsetzung von $Ind(CO)_3WH$ mit $Me-C\equiv C-NEt_2$, bei der die entstehende Additionsverbindung ein Äquivalent CO abspaltet.

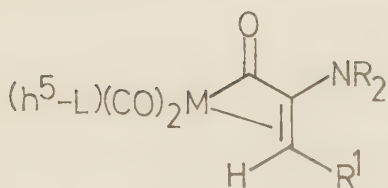


Bei Variation von (h^5-L) , M und R^1 findet man Produkte, die sich einem von drei auftretenden Strukturtypen zuordnen lassen. Sie werden als h^3 -Acryloyl-(3), h^2 -Acylaminocarben-(4) und $CC-h^2$ -Ketenimmonium-Komplexe (5) identifiziert.

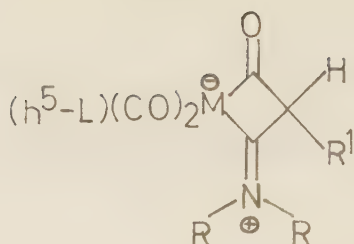
* Unter h^5-Cp sollen in diesem Zusammenhang auch andere h^5 -Liganden verstanden werden; z.B. h^5-MeCp ; h^5-Ind ; $h^5-(HBpz_3)$.

Abb. 1 ^1H -NMR-Spektren von a) (3p); CD_2Cl_2 ; $T = -20^\circ\text{C}$ b) (4b); CD_2Cl_2 ; c) (5f); CDCl_3

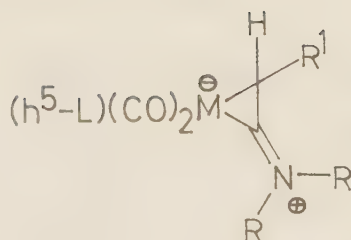




(3)



(4)



(5)

1.3 h^3 -Acryloyl-Komplexe $(h^5-L)(CO)_2M[C(O)C(NR_2)=CHR^1]$

1.3.1 Darstellung und Eigenschaften

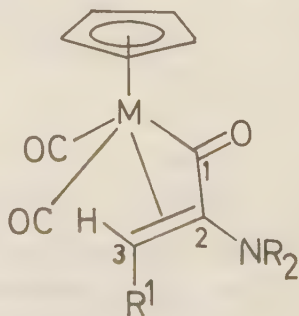
Die Synthese der h^3 -Acryloyl-Komplexe (3) (Tab.2) entspricht in der Regel der vorstehend erwähnten Vorschrift (1.2). Einige Verbindungen (3e,f,g) sind jedoch nur bei tiefen Temperaturen existent. Die Komplexe (3) sind tiefrot oder gelb gefärbt. Ihre Löslichkeit in organischen Solventien ist gut. Die Stabilität der kristallinen Produkte bei Lufteinwirkung variiert von

1.3.2 Struktur und Bindungsverhältnisse

Im Massenspektrum treten stets die Ionen $[(h^5-L)(CO)_nM(R^1HCCNR_2)]^+$ ($n=2,1,0$) auf; der Molekülpeak ($n=3$) wird nur bei einigen Verbindungen - in geringer Intensität - gefunden. Daß tatsächlich drei CO-Gruppen pro Molekül vorliegen, ergibt sich aus den Sauerstoff-Analysen ausgewählter Komplexe. Zwei der CO-Gruppen erweisen sich laut IR-Spektrum als $M-C\equiv O$. Ihre $\nu(C\equiv O)$ -Valenzschwingungen mit dem ungefähren Intensitätsverhältnis 1:1 weisen auf cis-Stellung der CO-Gruppen hin^{67,68}. Die dritte CO-Gruppe zeigt eine Bande mittlerer Intensität bei $1610-1680cm^{-1}$ (vgl. Tab.3), die der $\nu(C=O)$ -Schwingung einer Acyl-Gruppe zuzuordnen ist⁷³⁻⁷⁸. Eine weitere Bande mittlerer Intensität liegt im Bereich koordinierter Doppelbindungen⁷⁹ bei ca. $1500cm^{-1}$.

Nähere Aussagen über die Struktur liefert die 1H -NMR-Spektroskopie (Tab.4). So kann gezeigt werden, daß der Wasserstoff vom Metall an das C^2 -Atom* gebunden wird. Dies folgt aus den Kopplungskonstanten $J(R^1-H)$ einiger Verbindungen. Da das Signal des vom Metall stammenden Wasserstoffes bei relativ hohem Feld auftritt, ist es wahrscheinlich, daß das C^2 -Atom* olefinischen Charakter hat und am Metall koordiniert ist⁷⁹.

Damit läßt sich für (3) Struktur (A) formulieren. Einige Verbindungen dieses ungewöhnlichen Typs wurden bereits beschrieben^{**}: Sehr thermolabi-

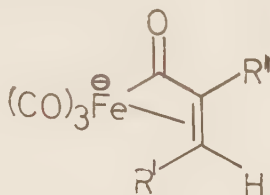
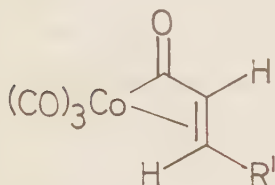


(A)

* Bezogen auf das eingesetzte Inamin

** Spektroskopische Daten s. Anhang,
Tab.1

le Produkte erhielten Heck und Breslow bei der Umsetzung von Natriumtetracarbonylkobalt mit Acryloylchlorid. Aufgrund der IR-Daten wurde diesen Verbindungen eine h^3 -Acryloyl-Struktur zugesprochen⁶⁹⁻⁷¹⁾. Stabilere h^3 -Acryloyl-Komplexe am Eisen fanden Mitsudo et al.⁷²⁾ 1976 unabhängig von uns bei der Reaktion von verschiedenen Acetylenen mit $[(CO)_4FeH]^-$ und bei der Umsetzung von cis- β -Bromo-Acrylester mit $[(CO)_4Fe]^{2-}$.

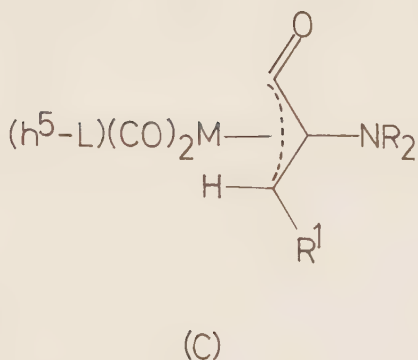
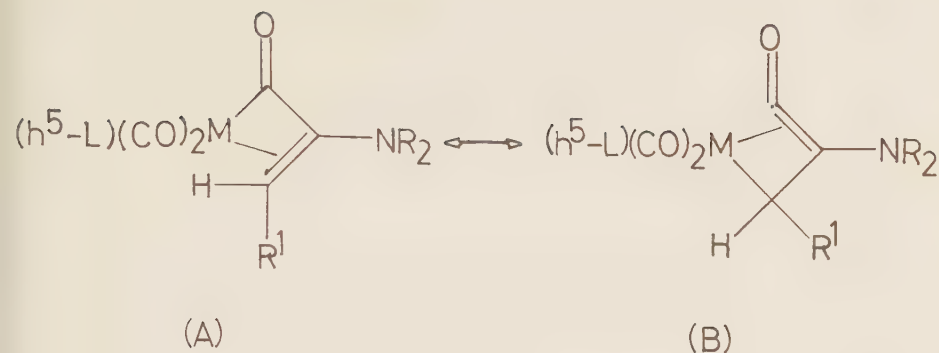


Der Strukturvorschlag (A) befindet sich im Einklang mit den ^{13}C -NMR-Spektren von (3b,k); die ^{13}C -NMR-Daten sind in Tab.5 aufgeführt.

Von den drei in den Komplexen (3b) und (3k) vorhandenen CO-Fragmenten sind zwei durch Vergleich mit Lit.[80] eindeutig als $W-C=O$ zu erkennen. Das dritte weist ein erheblich kleineres $^1J(^{183}W-^{13}C)$ auf; an diesem C-Atom sollte also nicht mehr eine lineare Anordnung, sondern eine trigonale vorliegen⁸²⁾. Zugleich ist diese Kopplungskonstante deutlich kleiner als für Carben-C-Atome. Unterstützt von IR-Spektrum und Elementaranalyse kommt für die Zuordnung nur C^1 in Frage. Der Bereich von 50 Hz dürfte dabei typisch für $^1J(^{183}W-^{13}C)$ in $W-C(=O)R'$ sein. Die beiden Atome C^2 und C^3 sind an das Wolfram gebunden, was durch die Kopplungen $^1J(^{183}W-^{13}C)$ bewiesen wird. Diese Kopplungskonstanten bestätigen zusammen mit den chemischen Verschiebungen $\delta(^{13}C)$ von C^2 und C^3 die aus IR- und 1H -NMR-spektroskopischen Daten abgeleitete

Vorstellung einer an das Metallatom koordinierten Doppelbindung. $\delta(^{13}\text{C})$ und $^1\text{J}(^{183}\text{W}-^{13}\text{C})$ beider Kohlenstoffatome weisen jedoch beträchtliche Unterschiede auf: Für C^2 wird eine kleine Koordinationsverschiebung gefunden (vergleichbar mit den $\delta(^{13}\text{C})$ -Werten von labilen Silber-Olefin-Komplexen), was auf eine geringe Wechselwirkung von C^2 mit dem Metallatom schließen läßt. Dagegen ist das C^3 -Signal (im Vergleich zu Olefin-Komplexen) stark Hochfeldverschoben⁸¹⁾; damit grenzt seine Lage an den für Wolfram-C- π -Bindungen typischen Bereich⁸²⁾. Weniger ausgeprägt ist die unterschiedliche Koordination von Olefin-C-Atomen in Rhodium-Propen-Komplexen, wo jedoch noch verschiedene $^1\text{J}(^{103}\text{Rh}-^{13}\text{C})$ gefunden werden⁸³⁾. Schließlich bestätigt die Multiplizität des C^3 -Signals im ^1H -Kopplungsspektrum von (3b) die aus den ^1H -NMR-Spektren abgeleitete Position des vom Metall stammenden Wasserstoffes am C^2 -Atom des ursprünglichen Inamins.

Für die Geometrie der Verbindungen (3) bedeutet eine $\sigma[\text{C}^1]-\pi[\text{C}^2=\text{C}^3]$ -Bindung des Acryloyl-Liganden an das Metall, daß das System $\text{O}=\text{C}^1-\text{C}^2=\text{C}^3$ nicht planar sein kann. Anhand von Molekülmodellen läßt sich aussagen, daß eine bindende Wechselwirkung zwischen Metallorbitalen und dem $\text{C}^2=\text{C}^3-\pi$ -System nur dann möglich ist, wenn eine Verdrillung um die C^1-C^2 -Achse vorliegt, so daß sich das Metall in erster Näherung senkrecht über dem Zentrum der $\text{C}^1-\text{C}^2-\text{C}^3$ -Ebene befindet. Darum ist der Strukturvorschlag (A) für (3) insbesondere daraufhin zu untersuchen, welches Gewicht der mesomeren Grenzformel (B) zukommt. Anders ausgedrückt, es interessiert, ob das Acryloyl-System als π -Allyl-Gruppe (C) aufgefaßt werden kann.



In den von Mitsudo beschriebenen Eisen-Acryloyl-Verbindungen ist nach einer Röntgenstrukturanalyse eine π -Allyl-artige Struktur bevorzugt⁹⁹⁾. Ein analoges Bindungssystem liegt in einem Eisen-Allyliden-Komplex vor¹⁰¹⁾.

Ein Vergleich der spektroskopischen Eigenschaften der Acryloyl-Verbindungen (3) und der Fe-Acryloyl-Komplexe soll zeigen, in welchem Maße (3) π -Allyl-Charakter aufweist.

Im IR-Spektrum liegen die $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Banden der Fe-Verbindungen (und ebenso die der Cobalt-Acryloyl-Komplexe) bei ungewöhnlich hohen Wellenzahlen; monohapto-gebundene Acryloyl-Liganden* absorbieren bei $\approx 160\text{cm}^{-1}$ kleineren Wellenzahlen. Kein so großer Unterschied wird zwischen unserem Verbindungstyp und $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{W}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$ ⁷³⁾ gefunden ($\Delta\nu(\text{C}=\text{O}) \approx 10-50\text{cm}^{-1}$). Die in den IR-Spektren der Verbindungen (3) beobachtete Schwingung bei $\approx 1500\text{cm}^{-1}$ kann als $\nu(\text{CCC})$ -Schwingung des π -Allyl-Liganden betrachtet werden, da allgemein π -Allyl-Komplexe eine Bande geringer bis mittlerer Intensität zwischen 1400 und 1500cm^{-1} aufweisen⁸⁹⁻⁹¹⁾.

Im ^1H -NMR-Spektrum sind die Signale der olefinischen Protonen bei den Fe-Komplexen ebenso wie in (3) außergewöhnlich stark Hochfeld-verschoben ($\tau = 5.7-8.1\text{ppm}$). Ebenso zeigen die olefinischen C-Atome in den ^{13}C -NMR-Spektren ungewöhnlich starke Verschiebungen nach hohem Feld ($\delta = 18-54\text{ppm}$). Die $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ -Werte⁸⁶⁾ (153-173 Hz bei den Fe-Acryloyl-Verbindungen bzw. 151-154 Hz für (3)) machen deutlich, daß die Hybridisierung der C^3 -Atome im wesentlichen dem sp^2 -Typ zuzuordnen ist**.

Ein weiteres Kriterium für die Art der Bindung zwischen Metall und Acryloyl-Ligand ist die Größe der Kopplungskonstante zwischen dem Metall und den daran gebundenen C-Atomen. So konnte das ähnliche Problem des Bindungscharakters zwischen Metall und Ligand bei den Platin- η^3 -Norbornenyl-Komplexen aus der Analyse der ^{195}Pt - ^{13}C -Kopplungskonstanten zugunsten einer π -Homoallyl-Beschreibung gelöst werden⁸⁸⁾. Vergleicht man $^1\text{J}(^{183}\text{W}-^{13}\text{C})$ von (3b) (58.6 Hz) und (3k) (53.7 Hz) mit den entsprechenden Werten der Metalloxy-

* In $(\text{CO})_4\text{Co}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$ bzw. $[(\text{CO})_4\text{Fe}-\text{C}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2]^-$

** $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ ist bei koordinierten Olefinen ein besseres Maß für den Hybridisierungsgrad der olefinischen C-Atome als $\delta(^{13}\text{C})$ ⁸⁷⁾.

Tab. 2 Charakteristische IR-Absorptionen (cm^{-1}) der Verbindungen (3) (in CH_2Cl_2)

Komplex	$\nu(\text{-C}\equiv\text{O})$	$\nu(\text{-C=O})$	$\nu(\text{-C}\equiv\text{C-})$	weitere Absorptionen
(3a)	1957(vs) ^{a)}	1885(vs) ^{a)}	1682(m) ^{a)}	1497(m) ^{b)}
(3b)	1951(vs)	1872(vs)	1640(m)	1505(m) ^{d)}
(3c)	1964(vs)	1888(vs)	1662(m)	
(3d)	1949(vs)	1870(vs)	1641(m)	1502(m)
(3e) ^{e)}	1942(vs)	1857(vs)	1640(m)	1510(m)
(3h)	1958(vs)	1880(vs)	1617(m) ^{b)}	1532(m) ^{b)}
(3i)	1953(vs) ^{c)}	1897(vs) ^{c)}	1652(m) ^{b)}	1498(m) ^{b)}
(3k)	1965(vs)	1887(vs)	1660(m)	1498(m)
(3l)	1963(vs)	1887(vs)	1660(m)	1493(m)
(3m)	1965(vs) ^{a)}	1893(vs) ^{a)}	1695(m) ^{a)}	1495(m) ^{b)}
(3n)	1960(vs)	1882(vs)	1672(m)	1500(m) ^{d)}
(3o)	1976(vs)	1898(vs)	1676(m)	
(3p)	1957(vs)	1875(vs)	1663(m)	1501(m)
(3q)	1960(vs) ^{c)}	1889(vs) ^{c)}	1687(m) ^{b)}	1501(m) ^{b)}
(3r)	1974(vs)	1900(vs)	1680(m)	1495(m)
a) InEt_2O ; b) InKBr ; c) InCyclohexan ; d) Nicht identifiziert; e) $T = -78^\circ\text{C}$				EtO_2C 1695(s)

Tab. 4 $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen (3) (rel.int. TMS: int ∞)

Komplex	$\text{h}^5\text{-L}$	R	$\text{C}^3\text{-H}$	R^1
(3 a)	C_6H_6	7.73s	7.33d(3.0)	
(3 b)	CDCl_3	4.72s	7.47d(3.0)	
		6.86q(7.0)	7.03s ^a	
(3 c)	$\text{D}_6\text{-DMSO}$	4.50s	6.36t(5.0)	6.75s, br
				6.38s, br
(3 e) ^c	CD_2Cl_2	4.60s	6.83q(7.0)	6.28q(6.5)
(3 e) ^c	CD_2Cl_2	4.67s	6.87q(7.0)	7.90d(6.5)
(3 f) ^c	CD_2Cl_2	$\text{H}^{4-7}; 2.4-3.0\text{m}$	6.97q(7.0)	5.98q(6.5)
		$\text{H}^1, 3; 4.23\text{d}(\approx 3); 4.32\text{d}(\approx 3)$	8.12q(≈ 6)	8.47d(6.5)
		$\text{H}^2; 4.48\text{t}(3.0)$	8.50d(6.0)	
(3 g) ^d	$\text{D}_8\text{-Toluol}$	5.28s	7.10q(7.0)	9.78s
(3 g) ^e	$\text{D}_8\text{-Toluol}$	5.08s	7.15q(7.0)	10.02s
(3 h)	CDCl_3	5.17s	6.78q(7.0)	4.73s
(3 i)	$\text{D}_8\text{-Toluol}$	5.05s	6.9-7.5m	2.95s
(3 k)	CDCl_3	4.78s	6.9-7.5m	6.9-7.5m
(3 l)	CDCl_3	4.7-5.1m	6.80q(7.0)	5.92q(7.0); 8.75t(7.0)
			6.79q(7.0)	5.47s
			8.85t(7.0)	5.92q(7.0); 8.75t(7.0)
(3 n)	CDCl_3	4.75s	6.93q(7.0)	7.01d(3.0)
(3 o)	CDCl_3	4.73s	6.28t(7.0)	7.12d(3.0)
				7.1br
(3 p) ¹	CD_2Cl_2	4.82s	7.00q(7.0)	6.35q(6.5)
(3 p) ²	CD_2Cl_2	4.88s	7.07q(7.0)	8.03d(6.5)
(3 q)	C_6D_6	5.05s	6.9-7.5m	6.05q(6.5)
			9.09t(7.0)	8.55d(6.5)
(3 r)	CDCl_3	4.88s	6.92q(7.0)	6.9-7.5m
			8.86t(7.0)	5.97q(7.0); 8.75t(7.0)

a) Zwei Singulett (br) bei Zugabe von Eu(DPM)_3 ; b) Durch NR_2 -Signale verdeckt
c) $T = -40^\circ\text{C}$; d) $T = -63^\circ\text{C}$; e) $T = -10^\circ\text{C}$

Tab. 5 ^{13}C -NMR-Verschiebungen ^{a)}, ^{183}W - ^{13}C - und ^{13}C - ^1H -Kopplungskonstanten ^{b)} ausgewählter Wolframkomplexe (3 b, k)

Komplexe	C0	C ¹	C ²	C ³	h ⁵ -L	R	R ¹
(3 b)							
δ	228.3	226.6	248.7	109.4	11.5	89.7	41.1
$J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C})$	151.4	166.0	58.6	9.8	24.4		12.7
$J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$					153.8	178.2	136.7
						127.0	
(3 k)							
δ	228.2	225.0	243.9	107.9	30.5	92.3	42.3
$J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C})$	146.5	170.9	53.7	14.6	29.3		13.5
$J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$					151.4	180.7	136.7
						127.0	
							146.5
							124.5

^{a)} Gemessen rel. LM, umgerechnet [$(^{13}\text{CDCl}_3) = 76.9$; $(^{13}\text{CD}_2\text{Cl}_2) = 53.8$] rel. TMS

^{b)} In Hz; digitale Genauigkeit 2.44 Hz/Adr.

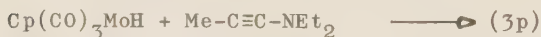
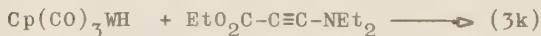
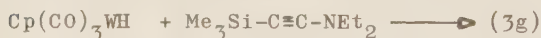
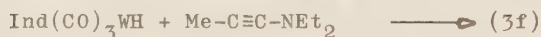
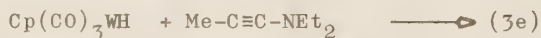
clen (4a) (48.8 Hz) und (4b) (51.3 Hz) (s.Tab.13), so findet man nur geringe Unterschiede. Da die Größe der Kopplungskonstante zweier direkt verbundener Atome vom s-Anteil dieser Bindung abhängt⁹³⁾, müssen die W-Acyl-Bindungen in (3b,k) und (4a,b) einen ähnlichen s-Charakter besitzen. Dies weist auf die Dominanz der Grenzstruktur (A) - zumindest in (3b,k) - hin.

1.3.3 Stereoisomere

Die Komplexe des Typs (3) besitzen aufgrund der Koordination des unsymmetrischen h^3 -Acryloyl-Liganden am Metall-Atom ein chirales Zentrum. Da C^3 ebenfalls ein Chiralitätszentrum darstellt, sollte man - falls die Reaktionen nicht stereospezifisch verlaufen - das Auftreten von Diastereomeren erwarten.

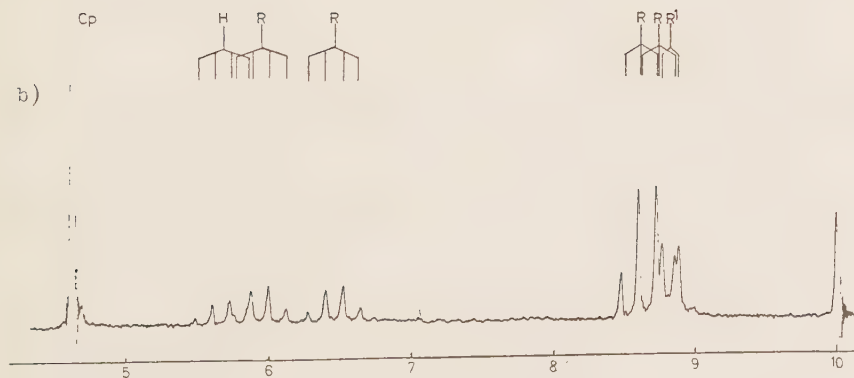
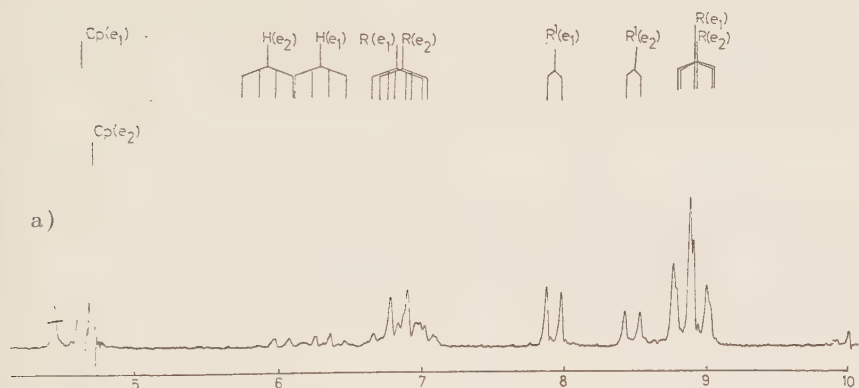
Bei den meisten Umsetzungen finden sich jedoch keine Stereoisomeren. Nur wenn R^1 eine σ -Donorgruppe ist ($R^1=Me, Me_3Si$), lassen sich bei den Verbindungen (3e,g,p) Isomere nachweisen.

Folgende Reaktionen wurden bei $-78^\circ C$ durchgeführt und 1H -NMR-spektroskopisch verfolgt:



Dazu wurden entweder die Reaktanden im äquimolaren Verhältnis im vorgekühlten NMR-Rohr vereinigt oder es wurde die Substanz bei $-78^\circ C$ dargestellt, kristallin isoliert und ohne zu erwärmen in ein NMR-Rohr transferiert.

Abb.2 ^1H -NMR-Spektren der Reaktion von (1f) mit (2a) in CD_2Cl_2
 a) $T = -20^\circ\text{C}$; $(3e_1) + (3e_2)$ b) $T = +20^\circ\text{C}$ (4b)



Während bei der Bildungsreaktion von (3k) im gesamten vermuteten Temperaturbereich (-65°C bis $+20^{\circ}\text{C}$) nur die Signale des Endproduktes beobachtet werden, zeigen die Umsetzungen zu (3e,g,p) in ihren Spektren die Peaks von Isomergemischen D_1+D_2 . Bis -65°C tritt jedoch zuerst nur ein Isomer D_1 ($3e_1$; g_1 ; p_1) auf. Erst bei Erhöhung der Temperatur erscheinen neben den Signalen von D_1 neue Resonanzen für die Cyclopentadienyl-Protonen, für das Wasserstoffatom und die R^1 -Gruppe am C^3 -Atom während bei den NEt_2 -Signalen nur eine sehr geringe Aufspaltung zu beobachten ist. Die Signale dieses zweiten Isomers D_2 ($3e_2$; g_2 ; p_2) nehmen mit steigender Temperatur an Intensität (relativ zu D_1) zu.

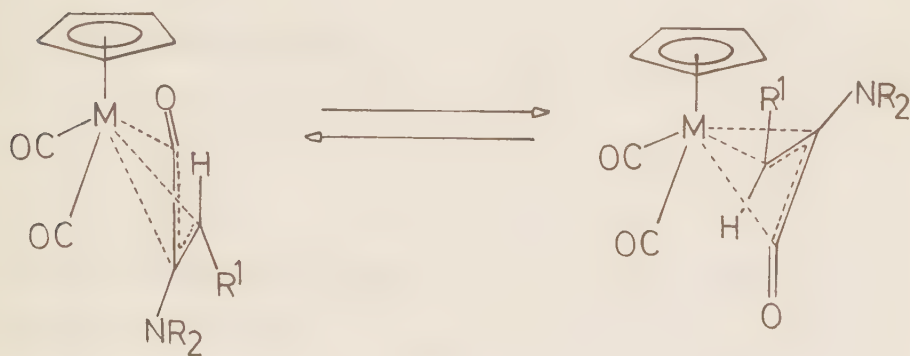
Die folgenden Befunde sprechen dafür, daß D_2 ein Isomeres zu D_1 darstellt und kein Zersetzungsprodukt ist:

- a) (3e,p) weisen in ihren IR-Spektren jeweils zur zwei $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Schwingungen auf.
- b) In den ^1H -NMR-Spektren zeigt sich die strukturelle Ähnlichkeit der Isomeren in den nur geringfügigen Unterschieden in den chemischen Verschiebungen entsprechender Signale.
- c) Werden (3e) oder (3g) auf Raumtemperatur erwärmt, so verschwinden ab $\approx 0^{\circ}\text{C}$ alle Signale von D_1 und D_2 und es treten als neue Signale ausschließlich die der cyclischen Acylaminocarben-Komplexe (4b) bzw. (4d) auf.
- d) Kühlt man das Gemisch D_2+D_1 ab, wird das Verhältnis D_2/D_1 wieder kleiner. Es liegt somit ein Gleichgewicht $D_1 \xrightleftharpoons[-E]{+E} D_2$ vor, wobei D_1 die größere thermodynamische Stabilität besitzt.

Neben der deutlichen Temperaturabhängigkeit der Produktverteilung D_2/D_1 findet man einen wesentlichen Einfluß von R^1 auf das Verhältnis D_2/D_1 . So beträgt nach einer Stunde der Anteil an D_2 für (3e) 36% (-30°C) sowie 100% (3g) (-10°C) und 10% (3p) (-30°C).

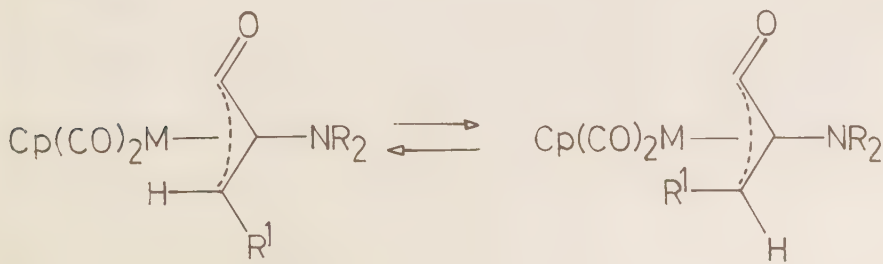
Für die Art dieser Isomeren D_1 und D_2 sind zwei Möglichkeiten denkbar:

- a) Der Acryloyl-Ligand kann in zwei verschiedenen Konformationen am Metall koordiniert sein. Molekülmodelle zeigen, daß für das Metallatom an beiden Seiten des Olefins Koordinationsmöglichkeiten bestehen.



Diese Konformeren entsprechen den Rotameren von Molybdän- und Wolfram- η^3 -Allyl-Komplexen, die von Faller et al. eingehend untersucht wurden⁹⁸⁾.

- b) An der C^2C^3 -Doppelbindung ist eine cis-trans-Isomerisierung möglich.



Diese beiden cis-trans-Strukturen entsprechen den syn-anti-Isomeren in der $\tilde{\pi}$ -Allyl-Schreibweise. Allgemein erfordert die Konformationsumwandlung von Olefinen eine hohe Aktivierungsenergie^{139,142}). Durch geeignete Substitution "push-pull-Systeme") kann jedoch die Rotationsbarriere stark abgesenkt werden^{140,141}). Das Metallatom verringert möglicherweise die Aktivierungsenergie für die Olefin-Isomerisierung, wie es für das h^3 - $\tilde{\sigma}$ - $\tilde{\pi}$ -gebundene (2-Propenylphenyl)diphenylphosphin gezeigt werden konnte⁹⁴):



Diese Verbindung zeigt ebenso wie (3e,g,p) eine Isomerisierungsreaktion. Die Einstellung des Gleichgewichts erfordert hingegen eine viel höhere Temperatur ($T=98^{\circ}\text{C}$) als bei (3).

Eine Entscheidung zugunsten einer der beiden Alternativen ist schwierig zu treffen. Auch brachte ein Versuch, die Stereochemie von D_1 und D_2 anhand der Struktur der Protonierungsprodukte von (3e₁,e₂) zu klären, keine endgültige Klarheit (vgl.1.3.5.2).

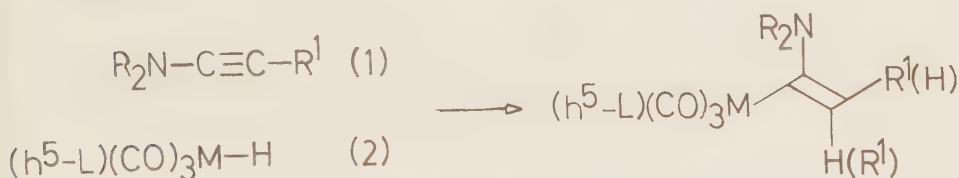
Wegen der hohen Aktivierungsenergie für den syn-anti-Isomerisierungsprozess, der über einen $\tilde{\pi}$ - $\tilde{\sigma}$ - $\tilde{\pi}$ -Weg führt⁹⁸), nehmen wir an, daß es sich bei den Isomeren D_1 und D_2 um Konformere (bezüglich einer Rotation um die Verbindungslinie Metall-(h^3 -Ligand) handelt.

Zusammenfassend läßt sich aussagen, daß die h^5 -Acryloyl-Komplexe (3) bei ihrer Darstellung nicht als Isomeren Gemische anfallen. Nur bei den Verbindungen (3e,g,p), deren auffallendes Merkmal eine relativ große thermische Labilität ist, findet man eine Isomerisierungsreaktion zu D_2 , das mit dem ursprünglichen Isomer D_1 im Gleichgewicht steht. Dabei spielt der Substituent R^1 eine wesentliche Rolle für das Stabilitätsverhältnis. Die Größe von R^1 ist für das Auftreten der Isomerisierungsreaktion offenbar ohne Belang; Somit muß es sich um einen elektronischen Effekt handeln ($R^1 = \sigma$ -Donor) (vgl. 1.5.5).

1.3.4 Reaktionsmechanismus

Wie bereits im vorangegangenen Abschnitt erwähnt, verläuft die Reaktion der Metallcarbonylhydride mit Inaminen zu (3) selbst bei -78°C augenblicklich und ohne nachweisbare Zwischenstufe.

Ein plausibler Reaktionsweg führt in zwei Stufen über die Einschlebung des Acetylens in die M-H-Bindung und anschließender CO-Insertion zu (3).



Als Argument für die Existenz einer 1-Aminovinyl-Zwischenstufe kann das Auftreten von stabilen 1-Aminovinyl-Verbindungen bei der Reaktion Phosphit-substituierter Hydride $Cp(CO)_2(PR_3^3)MH$ mit (1f) gewertet werden (vgl. Abschn. 2.1). Ebenso vertreten King und Hodges die Auffassung, daß die Reaktionen von Metallcarbonylanionen mit

α -Chlorenaminen stets über 1-Aminovinyl-Zwischenstufen ablaufen⁸⁴⁾.

1.3.4.1 Insertion des Alkins in die Metall-Wasserstoff-Bindung

Verschiedene Möglichkeiten müssen für die Insertionsreaktion in Erwägung gezogen werden: (a) ein ionischer, (b) radikalischer oder (c) ein konzertierter Mechanismus. Im allgemeinen ergeben ionische oder radikalische Mechanismen Produktgemische von cis- und trans-Isomeren. In einigen speziellen Fällen der ionischen Reaktion wird jedoch ausschließlich Bildung des trans-Produktes beobachtet. Darum bedeutet Stereospezifität nicht notwendigerweise einen konzertierten Mechanismus⁵⁹⁾. Beispiele für die drei möglichen Mechanismen wurden bereits früher diskutiert: So wird von Booth die stereospezifische Insertion von π -M-substituierten Acetylenen wie z.B. Propiolsäuremethylester in die M-H-Bindung von Mangantpentacarbonylhydrid mit einem ionischen Mechanismus gedeutet²⁵⁾. Die Addition von Trialkylzinnhydriden an Inamine verläuft dagegen radikalisch mit unterschiedlicher Stereoselektivität^{63,64)}. Stereospezifisch verlaufende Synchronadditionen von Cp_2MH_2 ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$) an fluorierte Acetylene, die sowohl zu cis- als auch zu trans-Produkten führen, wurden bereits von Nakamura und Otsuka beschrieben⁵¹⁾.

Die folgenden experimentellen Befunde sprechen für einen polaren Charakter der Zwischenstufe oder (bei einer Synchronaddition) des Übergangszustandes:

a) Die Inamine addieren den M-H-Wasserstoff stets regiospezifisch an das nucleophile Zentrum C^2 .

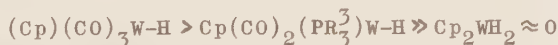
b) Die Reaktivität der Inamine gegenüber der M-H-Bindung hängt von deren Nucleophilie ab. So reagieren mit (2a) alle eingesetzten Inamine (1a-c,e-l) außer (1d) $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{NPh}_2$, dessen Nucleophilie wegen der Delokalisierung des freien Elektronenpaares des Stickstoff-

atoms über die Phenylgruppen stark vermindert ist.

c) Mit Inaminen reagieren nur solche Metallhydride, deren chemische Verschiebungen $\tilde{\tau}(\text{M}-\underline{\text{H}})$ einen gewissen Wert ($\approx 18\text{ppm}$ für die Reaktion mit (1f)) nicht überschreiten (vgl. Anhang, Tab.2). Wenn auch wegen der Natur der magnetischen Abschirmung des Wasserstoffes der Metallhydride⁶⁰⁾ $\tilde{\tau}(\text{M}-\underline{\text{H}})$ nur also qualitatives Maß für die Elektronendichte am H-Atom betrachtet werden kann, so ist doch zu erkennen, daß eine Änderung der Polarität der M-H-Bindung im Sinne eines zunehmenden hydridischen Charakters die Reaktivität hemmt.

Ein direkter Hinweis auf ionische Zwischenprodukte wurde nicht gefunden. So wird bei der Bildungsreaktion von (3e) keine erhöhte Leitfähigkeit gemessen. Auch entstehen in keinem Fall Nebenprodukte wie z.B. Cyanin-Salze (bzw. Folgeprodukte), deren Existenz auf ionische Vorstufen hinweisen könnte.

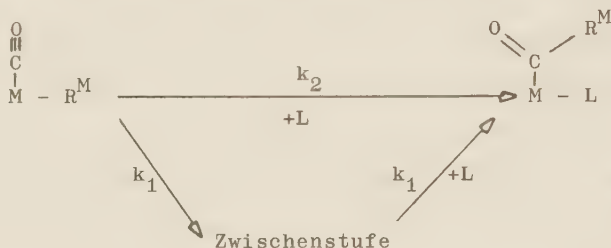
Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß alle Insertionen regio- und stereospezifisch ablaufen. Das vorliegende Material gibt jedoch keinen Aufschluß darüber, welche Stereochemie am C^2 -Atom der 1-Aminovinyl-Gruppe vorherrscht (d.h. ob cis- oder trans-Addition erfolgt ist) und ob sie bei allen zu (3) führenden Reaktionen gleich ist. Aus der abnehmenden Reaktivität von (2) gegenüber (1f) mit steigender σ -Basizität des Hydrids



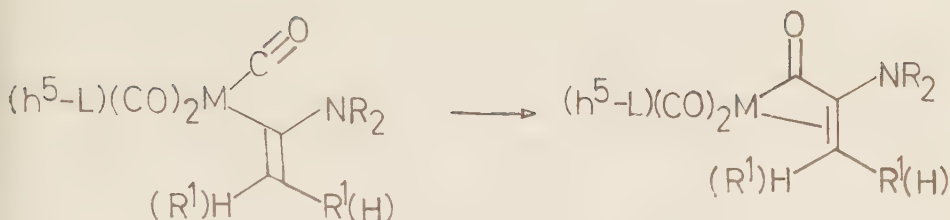
läßt sich folgern, daß ein Reaktionsweg über einen der Insertion vorausgehenden π -Acetylen-Übergangszustand unwahrscheinlich ist.

1.3.4.2 CO-Insertion in die Metall-Vinyl-Bindung

Prinzipiell sind für die CO-Insertion in die Metall-Alkyl-Bindung zwei Varianten möglich¹⁰²⁾:



k_1 ist der Weg über eine reaktive Zwischenstufe während k_2 einem konzertierten Bildungsmechanismus entspricht. Es ist anzunehmen, daß die Reaktion nach k_1 abläuft, wenn die Geschwindigkeit der CO-Insertion Lösungsmittel-abhängig ist, d.h. Lösungsmittel mit Donor-Funktion in einer Konkurrenzreaktion mit dem Liganden L eine Zwischenstufe bilden, die dann mit L zum Endprodukt abreagiert. Eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Lösungsmittel bei der Bildung der Komplexe (3) ist nicht festzustellen. So bildet sich selbst bei -78°C in Pentan sofort die h^3 -Acryloyl-Verbindung (3). Die Leichtigkeit des Ablaufs dieser CO-Insertion ist aus ihrem intramolekularen Charakter erklärbar. Da in unserem Fall R^{M} gleichzeitig die Donorfunktion von L enthält, unterscheidet sich die Geometrie des Übergangszustandes weit weniger vom Grundzustand als bei einer intermolekularen Variante. Die dadurch bedingte geringe Entropieänderung wirkt sich in einer hohen Insertionsgeschwindigkeit aus. Damit wird verständlich, daß die 1-Aminovinyl-Zwischenstufe bei den Reaktionen der Tricarbonylhydride (2a-f) nicht nachgewiesen werden konnte.



Der Chelateffekt bei der CO-Insertion zeigt sich auch deutlich am System $Cp(CO)_3W-R^1$. Während nur wenige intermolekulare Reaktionen, die unter CO-Insertion ablaufen, bei Wolfram-Komplexen bekannt sind¹⁰²⁾, cyclisiert die 2-Aminoalkyl-Verbindung $Cp(CO)_3W-CH_2-CH_2-NH_2$ intramolekular in situ zu $Cp(CO)_2W[C(=O)-CH_2-CH_2-NH_2]$ ¹⁰⁴⁾.

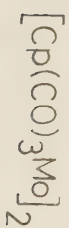
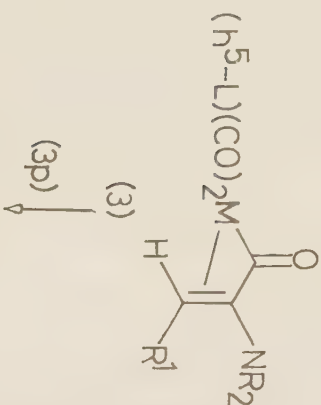
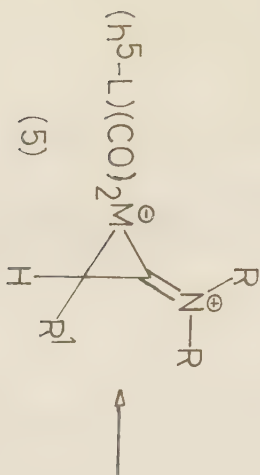
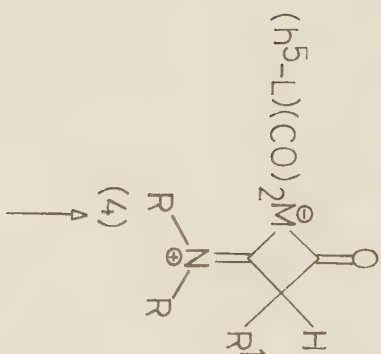
Auf die Bedeutung der Aminogruppe für die CO-Insertion zu (3) wird in (1.3.5) eingegangen.

1.3.5 Chemische Eigenschaften

1.3.5.1 Thermische Reaktionen

Die h^3 -Acryloyl-Verbindungen von Wolfram und Molybdän sind ebenso wie die analogen Cobalt- und Eisen-Komplexe in der Regel nicht sehr stabil. Einen wesentlichen Einfluß auf die thermische Stabilität von (3) findet man bei Variation der Substituenten an C^3 , während ein Wechsel des Metalls oder des pentahapto-Liganden sich nicht deutlich auswirkt.

Die größte thermische Stabilität weisen die Acryloyl-Verbindungen auf, bei denen $R^1 = H$ ist. So zersetzen sich die mit N-Morpholino-acetylen (1c) dargestellten h^3 -Acryloyl-Komplexe (3c,o) erst bei auffallend hohen Temperaturen (Zers.Pkt von (3c) = 161°C).



Im Gegensatz dazu zeigen Verbindungen des Typs (3), die σ -Donor-Substituenten ($R^1=Me, Me_3Si$) am C^3 -Atom tragen, bereits bei viel niedrigeren Temperaturen Isomerisierungs-, Abspaltungs- und Zersetzungsreaktionen.

So isomerisieren (3e) und (3g) ab $\approx 0^\circ C$ irreversibel zum cyclischen Aminocarben (4b) bzw. (4d); die entsprechende Indenyl-Verbindung (3f) decarboxyliert bereits bei $\approx 0^\circ C$ zum $CC-h^2$ -Ketenimmonium-Komplex (5c).

Ist R^1 eine σ -Donor-Gruppe, das Metall jedoch Molybdän, findet man keine Isomerisierung zum Carben (4)*, sondern - abhängig von den Reaktionsbedingungen - unterschiedliche Zersetzungsreaktionen. So bildet sich aus kristallinem (3p) nach längerer Zeit bei Raumtemperatur die dimere Verbindung $[(Cp(CO)_3Mo)]_2$, während bei der NMR-spektroskopisch untersuchten Thermolyse in C_6D_6 ($T=80^\circ C$) neben $[Cp(CO)_3Mo]_2$ auch (5f) entsteht. Die aus $Cp(CO)_3MoH$ und $Me_3Si-C\equiv C-NEt_2$ dargestellte h^3 -Acryloyl-Verbindung ist so instabil, daß eine volle Charakterisierung nicht möglich ist.

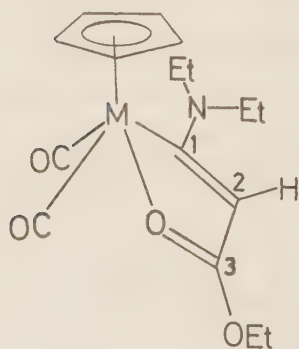
Die destabilisierende Wirkung von σ -Donorgruppen als C^3 -Substituenten auf (3) erklärt auch, warum King und Hodges⁸⁴⁾ bei der Umsetzung verschiedener Metallcarbonyl-Anionen (z.B. $Cp(CO)_3M^-$; $M=Mo, W$) mit 1-Chlorenaminen ($Me_2C=C(Cl)-NR'_2$; $R'=Me$; $2R'=(CH_2)_5$) - die prinzipiell zu den gleichen Strukturtypen wie die Reaktion von Metallcarbonylhydriden mit Inaminen führen kann - Produkte, die (4) und (5) entsprechen, nicht jedoch Strukturanaloge zu (3) finden.

* Die Stabilität von Molybdän-Carben-Komplexen ist wesentlich geringer als die analoger Wolfram-Verbindungen¹²⁹⁾.

Dieser Einfluß von R^1 entspricht den Substituenteneffekten bei Olefin-Komplexen⁷⁹⁾. Ist R^1 hierbei ein Donor, so wird zwar die Olefin-Metall-Donorbindung verstärkt, das energetisch höher liegende π^* -Orbital wirkt sich jedoch in einer schwächeren $d\pi^*$ -Rückbindung aus. Zusammen mit dem sterischen Einfluß von R^1 ergibt sich somit eine Destabilisierung im Vergleich zum unsubstituierten Olefin-Komplex.

In diesem Zusammenhang ist noch zu erwähnen, daß neben R^1 auch noch die Amino-Gruppe NR_2 einen entscheidenden Einfluß auf die Stabilität (oder auf die Bildung) von (3) ausübt: So gehen die von Laine und Ford beschriebenen Wolfram-Vinyl-Komplexe⁵³⁾ keine intramolekularen CO-Insertionsreaktionen unter Bildung einer Acryloyl-Verbindung ein.

Ist R^1 ein potentieller Ligand, bietet sich die Möglichkeit zur Bildung eines Metallocyclus: Nach mehrmonatigem Lagern von (3k) bei Raumtemperatur unter Inertgas findet man eine gelbe Substanz, deren IR-Spektrum charakteristische Abweichungen zur Ausgangsverbindung zeigt (Tab.7). Während die Carbonyl-Banden bis auf eine leichte Verschiebung nach tieferen Wellenzahlen unverändert sind, fehlen die Ester-Carbonyl- und die Metall-Acyl-Schwingungen bei



1692 bzw. 1660cm^{-1} . Im C=C-Doppelbindungsbereich finden sich zwei Banden bei 1532(m) und 1493(s). Aufgrund dieser Daten sowie der Analyse, des Massenspektrums und der osmometrischen Molekulargewichtsbestimmung läßt sich die Struktur (6) formulieren. Eine Reihe von Komplexen, bei denen eine Ketogruppe über das Sauerstoff-Atom am Metall koordiniert

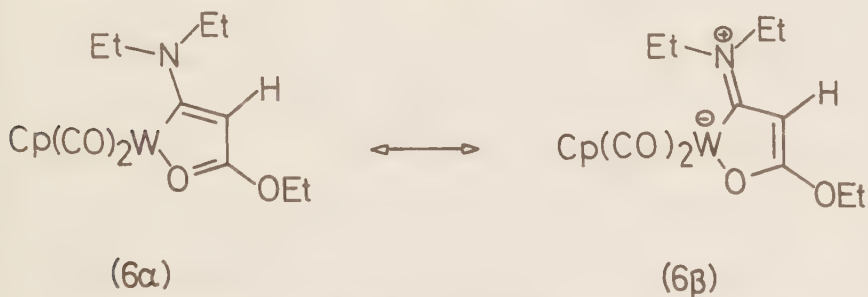
(6)

diniert, wurde bereits beschrieben^{53,95,96,174,175}). Die $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Schwingung bewegt sich dabei zwischen 1590 und 1470cm^{-1} (vgl. Anhang, Tab.3).

Da in Enamin- β -carbonestern $\text{R}'\text{R}''\text{N}=\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{R}'''$ ($\text{R}', \text{R}'', \text{R}''' = \text{H}, \text{Alkyl}$) die $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Bande intensiver ist als die $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Schwingung^{143,144}), ergibt sich folgende versuchsweise Zuordnung:

Die koordinierte Acyl-Gruppe absorbiert bei 1532cm^{-1} , während die $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Bande bei 1493cm^{-1} auftritt.

Die im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (Tab.8) auftretende Resonanz des olefinischen Wasserstoffes tritt bei höherem Feld auf als das Signal vergleichbarer Verbindungen (vgl. Anhang, Tab.3). Ursache ist die Beteiligung der Grenzstruktur (6 β); durch sie läßt sich auch die magnetische Nichtäquivalenz der NEt -Gruppen begründen:



Die leichte Bildung fünfgliedriger Metallocyclen mit einer Acyl-Gruppe und einer $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung im Chelatliganden wirft die Frage nach der Ursache der Stabilisierung auf. Denkbar wäre eine stabilisierende Wirkung durch das π -Elektronensystem des Liganden. An ähnlichen Verbindungen konnte jedoch gezeigt werden, daß die Stabilität des Chelatsystems nicht elektronisch bedingt ist. Vielmehr wird durch die CC-Doppelbindung die Bildung des Chelatfünfrings begünstigt^{130,131}).

1.3.5.2 Reaktionen mit HBF_4

Mitsudo et al. fanden bei der Protonierung der Fe-Acryloyl-Komplexe als Reaktionsprodukt den trans-Olefin-Komplex $(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{R}'\text{HC}=\text{CHR}'')$. Da cis-Olefin-Komplexe gegenüber trans-Olefin-Komplexen im allgemeinen thermodynamisch stabiler sind¹⁰³), ist die Protonierung zum trans-Olefin-Komplex eine kinetisch-kontrollierte Reaktion, die unter Retention der Stereochemie an der CC-Doppelbindung verläuft.

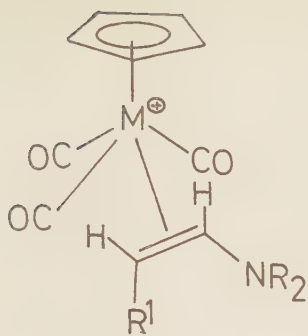
Zur Ermittlung der Stereochemie von (3) wurden einige h^3 -Acryloyl-Komplexe (3c,e,k,o,p,r) mit HBF_4 protoniert. Von den vier wahrscheinlichsten Reaktionsmöglichkeiten (elektrophiler Angriff am Acyl-Sauerstoff, an C^2 , C^3 oder am Amino-Stickstoff) findet man die beiden letzteren*.

Als Reaktionsprodukte entstehen in Abhängigkeit von den R^1 -Substituenten die kationischen Aminocarbene (7) bzw. die protonierten 1-Aminovinyl-Komplexe (8).

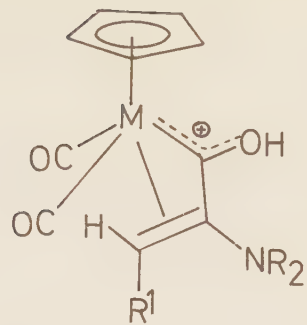
Tab.6 Protonierungsprodukte von (3c,e,k,o,p,r)

	R^1	R	$\text{h}^5\text{-L}$	M
(7a)	H	$2\text{R}=(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$	Cp	W
(7b)	EtO_2C	Et	Cp	W
(7c)	H	$2\text{R}=(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$	Cp	Mo
(7d)	EtO_2C	Et	Cp	Mo
(8a)	Me	Et	Cp	W
(8b)	Me	Et	Cp	Mo

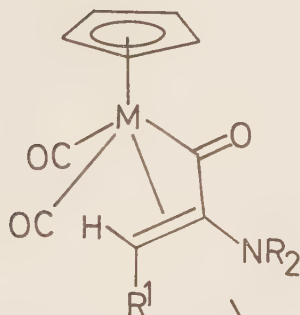
* Die Verbindungen (3k,r) besitzen ein weiteres nucleophiles Zentrum am Carbonyl-Sauerstoff der Äthoxycarbonyl-Gruppe. Eine O-Protonierung - wie sie bei Enaminoketonen in kinetisch und thermodynamisch kontrollierter Reaktion auftritt¹⁴⁵) - wird jedoch nicht beobachtet.



C²-Protonierung

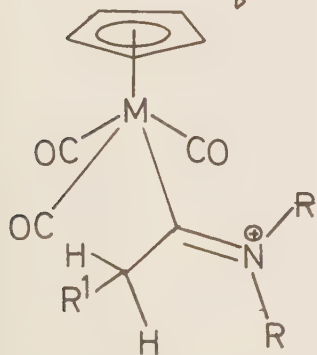


O-Protonierung



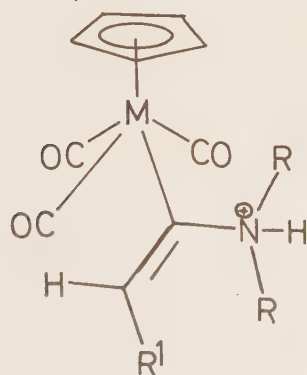
(3)

C³-Protonierung



(7)

N-Protonierung



(8)

Tab. 7
Charakteristische IR-Absorptionen (cm^{-1}) der Verbindungen (6), (7) und (8)
(in CH_2Cl_2)

Komplex	$\nu(\text{-C}\equiv\text{O})$	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	Weitere Absorptionen
(6)	1936(vs)	1831(vs)		
(7a)	2052(s)	1972(vs)	1526(w)	EtO_2C 1532(m)
(7b)	2055(s)	1976(vs)	1535(m-w)	EtO_2C 1733(m)
(7c)	2056(s)	1985(vs)	1532(m)	
(7d)	2059(s)	1990(vs)	1539(m)	
(8a ₁) ^{a)}	2026(s)	1952(vs)		EtO_2C 1731(m)
(8a ₂) ^{a)}	2022(s)	1943(vs)		NH 3195(m)
(8a ₂)	2037(s)	1961(vs)		NH 3065(m)
(8b)	2044(s)	1973(vs)	1564(m)	NH 3150(m)

a) In KBr

Tab.8 $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen (6), (7) und (8) (rel.int.TMS; in $\tilde{\text{C}}$)

Komplex	Solvens	$\text{h}^5\text{-L}$	R	$\text{C}^3\text{-H}^{\text{a}}$	R^1
(6)	CDCl_3	4.37s	6.22q(7), br 6.53q(7), br	4.85s	5.92q(7.0); 8.5-9.0m; br
(7a)	$\text{D}_6\text{-Aceton}$	3.65s	5.5-6.5m, br	7.00s	
(7b) ^{b)}	$\text{D}_6\text{-Aceton}$	3.67s	5.70q(7.0) 8.47t(7.0) 5.82q(7.0) 8.68t(7.0)	5.52s	5.75q(7.0); 8.57t(7.0)
(7c)	$\text{D}_6\text{-Aceton}$	3.75s	5.5-6.2m, br	7.00s	
(7d) ^{b)}	$\text{D}_6\text{-Aceton}$	3.82s	5.70q(7.0) 8.45t(7.0) 5.82q(7.0) 8.67t(7.0)	5.57s	5.82q(7.0); 8.62t(7.0)
(8a) ^{c)}	$\text{D}_6\text{-Aceton}$	3.97s	$\approx$ 6.6q(7)	3.55q(7.0)	8.08d(7.0)
(8a) ^{c)}	$\text{D}_6\text{-Aceton}$	3.92s	$\approx$ 6.6q(7)	3.55q(7.0)	8.13d(7.0)
(8b) ^{c)}	$\text{D}_6\text{-Aceton}$	3.92s	$\approx$ 6.5br	3.42q(7.0)	8.20d(7.0)

a) Indizierung bezogen auf (3);

b) Versuchsweise Zuordnung der Et-Signale zu R bzw. R^1 ;

c) N-H-Signal liegt nach Integral unter NR_{-2}

Tab.9 ^{13}C -NMR-Spektrum von (7b)

δ [ppm] ^{a)}	Zuordnung
225.5 } 222.0 } 218.0 }	$\text{C}\equiv\text{O}$; C(Carben)
166.4	EtO_2C
96.3	Cp
62.2 } 60.0 } 56.9 } 48.4 }	C(Carben)- CH_2 ; N- CH_2 (Z); N- CH_2 (E); O- CH_2
13.5 } 12.5 }	N- CH_2 - CH_3 (Z); N- CH_2 - CH_3 (E) O- CH_2 - CH_3

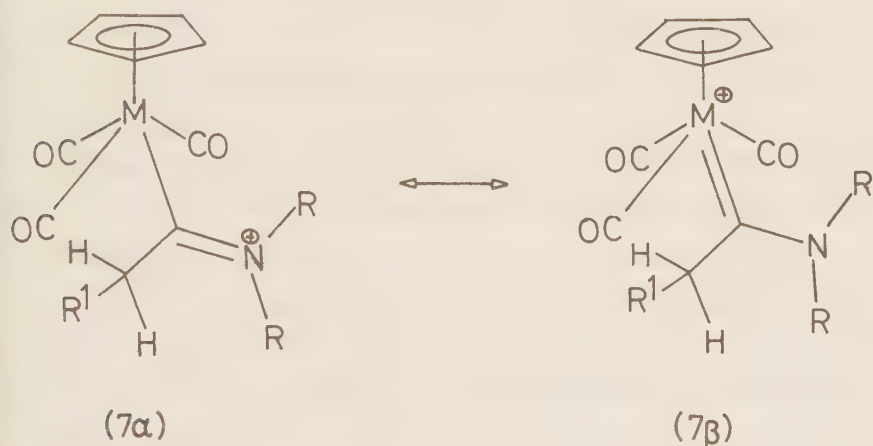
a) Rel. TMS in D_6 -Aceton

Verschiebung der Resonanzlinien im ^1H -NMR-Spektrum (Tab.8). Das Cp-Signal weist im Vergleich zu (3) einen Tieffeld-shift um $\approx 1\text{ppm}$ auf. Eine partielle Positivierung des N-Atoms findet in einer erniedrigten Abschirmung der NR_2 -Substituenten ihren Ausdruck. Zudem sind die R-Gruppen magnetisch nichtäquivalent. Die Protonierung am C^3 -Atom von (3) wird durch Lage und Multiplizität des entsprechenden Absorptionssignals von (7) bewiesen.

Von (7b) wurde ein ^{13}C -NMR-Spektrum angefertigt (Tab.9). Im Bereich über $\delta=200\text{ppm}$ findet man drei Resonanzlinien im Intensitätsverhältnis 1:1:2. Die intensivere Resonanz entspricht den beiden magnetisch äquivalenten $\text{C}\equiv\text{O}$ -Gruppen (in cis-Stellung zum Carbenliganden), die beiden restlichen Absorptionslinien werden der dritten (trans-ständigen) $\text{C}\equiv\text{O}$ -Gruppe und dem Carben-Kohlenstoff zugeordnet.

Die Aminocarbene (7a-d) zeigen in ihren IR-Spektren (Tab.7) die für kationische Tricarbonyl-Komplexe des Typs $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MR}]^+$ typischen $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Schwingungen (vgl. Anhang, Tab.4). Weiterhin findet man bei $\approx 1530\text{cm}^{-1}$ eine Bande geringer bis mittlerer Intensität, die der $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Schwingung zugeordnet wird. Die positive Ladung der Komplexe (7) zeigt sich auch in einer deutlichen

Die Äquivalenz von zwei $\text{C}\equiv\text{O}$ -Kohlenstoffen im ^{13}C -NMR und die magnetische Nichtäquivalenz der N-Et-Substituenten sowohl im ^{13}C - als auch im ^1H -NMR-Spektrum läßt sich so deuten, daß bei Raumtemperatur eine mesomere Rotationshinderung um die $\text{C}_{\text{Carben}}\text{-N}$ -Bindung vorliegt, während eine auf der NMR-Zeitskala rasche Rotation um die $\text{W-C}_{\text{Carben}}$ -Bindung erfolgt. Somit muß der Resonanzstruktur (7a) mehr Gewicht beigemessen werden.



Das gleiche dynamische Verhalten ist auch von anderen kationischen Aminocarbon-Komplexen bekannt¹³⁶⁾.

Die IR-Spektren der N-protonierten 1-Aminovinyl-Komplexe (8a,b) zeigen im Vergleich mit (7a-d) gleichfalls drei $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Absorptionen, die jedoch etwas nach tieferen Wellenzahlen verschoben sind (Tab.7). Sie stimmen gut mit den Carbonyl-Frequenzen des Komplexes $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{W-CH}_2\text{-NEt}_3]^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ¹³⁴⁾, bei dem sich die positive Ladung der Ammonium-Gruppe nur induktiv über zwei σ -Bindungen auf die Elektronendichte am Metall auswirken kann, überein (vgl. Anhang, Tab.4). Im CC-Doppelbindungsbereich absorbiert die Wolfram-Verbindung (8a) nicht, während der analoge Molybdän-Komplex eine Bande

geringer Intensität bei 1564cm^{-1} aufweist. Ähnliche Unterschiede treten in den IR-Spektren von Enammonium-Verbindungen auf: Während die N-Alkylierungsprodukte von Enaminen keine $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Absorptionen zeigen¹³⁷⁾, findet man bei den N-mercurierten Enaminen eine Bande zwischen 1580 und 1630cm^{-1} , die im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen bathochrom verschoben ist¹³⁸⁾. Die am N-Atom erfolgte Protonierung läßt sich anhand der $\nu(\text{N-H})$ -Schwingung, die als Bande mittlerer Intensität zwischen 3200 und 3050cm^{-1} auftritt, beweisen.

Die am Liganden befindliche positive Ladung verschiebt das Resonanzsignal der Cp-Protonen im ^1H -NMR-Spektrum nicht ganz so weit nach tieferem Feld wie für Verbindung (7) beobachtet, in der das Metall - entsprechend der Resonanzstruktur (7B) - stärker positiviert ist (Tab.8). Gute Übereinstimmung wird in den chemischen Verschiebungen der NEt_2 -Signale zwischen (8) und $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{W-CH}_2\text{-NEt}_3^+$ (s. Anhang, Tab.4) gefunden. Das Vorliegen einer nicht koordinierten CC-Doppelbindung beweisen die charakteristischen δ -Werte von $\text{C}^3\text{-H}$ ($3.4\text{-}3.5\text{ppm}$) und $\text{C}^3\text{-Me}$ ($8.1\text{-}8.2\text{ppm}$)*. Das N-H-Proton liegt nach Integration unter dem N-CH₂-Quartett, das bei allen Verbindungen (8) stark verbreitert ist.

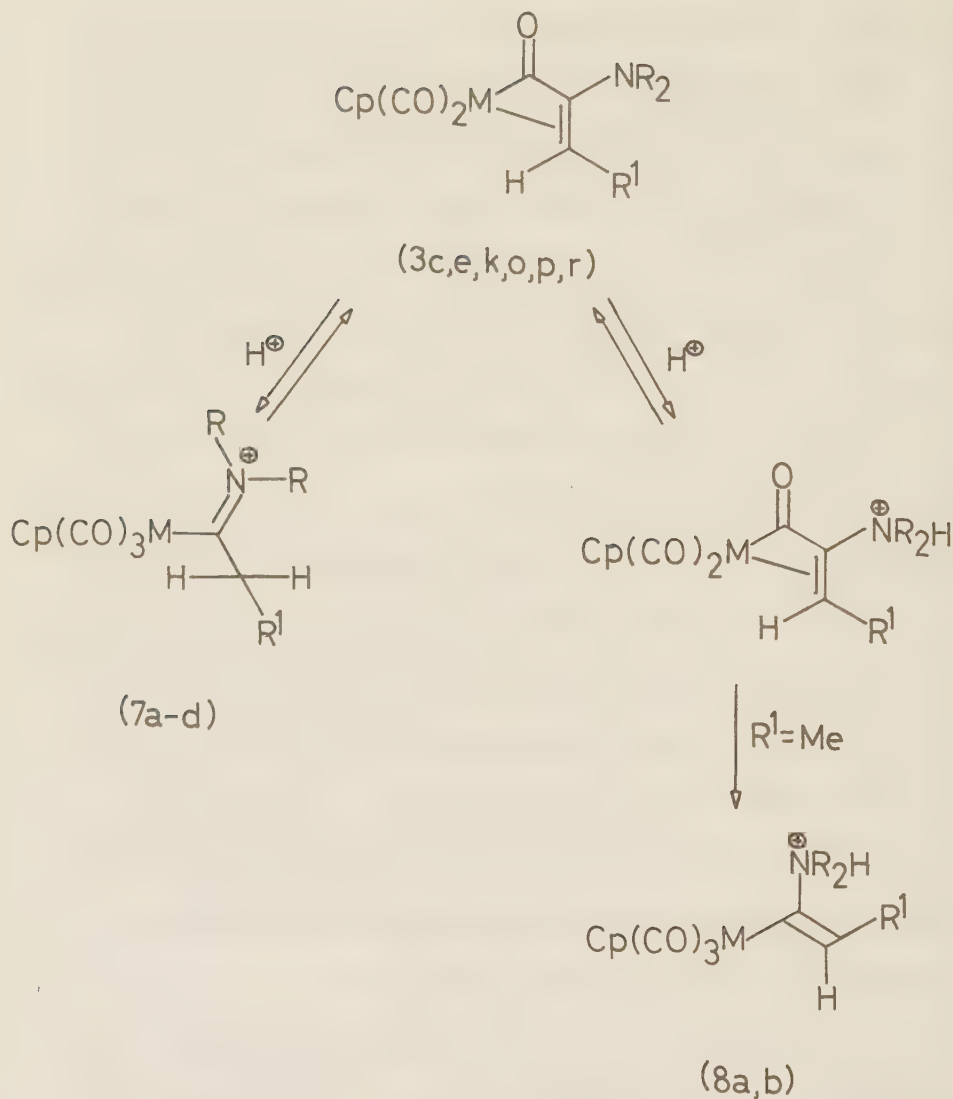
Das Reaktionsverhalten der h^3 -Acryloyl-Komplexe (3) zeigt Parallelen zu dem der Enamine. Diese können elektrophil in einer kinetisch kontrollierten Reaktion am N-Atom oder unter thermodynamischer Kontrolle am β -C-Atom angegriffen werden, wobei der C-Protonierung wahrscheinlich immer die N-Protonierung vorausgeht¹³²⁾. Während jedoch die N-Protonierungsprodukte der Enamine - die Enammonium-Verbindungen - instabil sind und zu C^β -protonierten Immonium-Salzen isomerisieren, sind die α -metallierten Enammonium-Kom-

* Indizierung bezieht sich auf (3).

plexe (8a,b) ($R^1=Me$) stabil und zeigen keine Prototropie zu den α -metallierten Immonium-Verbindungen, den kationischen Aminocarbenen (7). Auch Basenkatalyse ($KOt-Bu/D_6$ -Aceton/RT) führt nicht zur Isomerisierung. Da die Immonium-Salze allgemein eine grössere thermodynamische Stabilität besitzen als die entsprechenden Enammonium-Verbindungen¹⁵³⁾, sollte man gleiche Verhältnisse für deren α -metallierte Derivate erwarten, zumal (7) eine zusätzliche Stabilisierung durch Beteiligung der Grenzstruktur (7B) erfährt. Somit ist die Isomerisierung von (8a,b) nach (7) kinetisch gehemmt. Eine plausible mechanistische Erklärung ist im folgenden Schema zusammengefaßt.

Alle eingesetzten Komplexe werden in kinetisch kontrollierter Reaktion am Stickstoff-Atom protoniert. Während die Produkte von (3c,k,o,r) ($R^1 = H, EtO_2C$) sich strukturell nicht verändern, isomerisiert die protonierte Form von (3e,p) zu (8a,b). Ursache ist die bereits erwähnte geringere Stabilität von (5), wenn R^1 ein σ -Donor ist. Für (3c,k,o,r) führt die Umsetzung unter thermodynamischer Kontrolle schließlich zu (7a-d). Die Annahme, daß die Protonierung von (3) allgemein über (8) erfolgt, das dann für $R^1=H, EtO_2C$ zu (7) isomerisiert, ist auszuschließen, da bei Vorliegen eines Gleichgewichtes $(7) \rightleftharpoons (8)$ das stabilere Produkt (7) als Endprodukt zu erwarten ist.

Um mehr Informationen über die Stereochemie der h^3 -Acryloyl-Verbindung (3e) - die als Isomerengemisch von (3e₁) und (3e₂) vorkommt - zu erlangen, wird die Protonierung bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Die gekühlten Lösungen von (3e) in Methylenchlorid (-78 bzw. -30°C) werden mit der äquivalenten Menge ätherischer HBF_4 -Lösung versetzt und unter Beibehaltung der Tempe-



ratur quantitativ aufgearbeitet. Die bei -78°C hergestellte Substanz ($8a_1$) zeigt in Lösung eine Isomerisierungsreaktion: Löst man ($8a_1$) in -78°C kaltem D_6 -Aceton und erwärmt schrittweise auf Raumtemperatur, erscheinen die Signale eines zweiten Isomers ($8a_2$).

Bei Raumtemperatur beträgt das Verhältnis $(8a_1)/(8a_2) \approx 50:50$; es ändert sich im Verlauf von 24 h in Lösung auf den Wert 10:90. Beim erneuten Abkühlen stellt sich wieder das ursprüngliche Gleichgewicht ein. Somit muß ein reversibles Gleichgewicht

$$(8a_1) \xrightleftharpoons[-E]{+E} (8a_2)$$

vorliegen. Im kristallinen Zustand ist $(8a_1)$ auch nach mehrtägigem Lagern bei Raumtemperatur stabil.

Die bei -30°C aus dem Gemisch $(3e_1) + (3e_2)$ (64:36) hergestellte Verbindung besteht von vorneherein aus einem Gemisch $(8a_1) + (8a_2)$. Interpretiert man das Gleichgewicht $(3e_1) \rightleftharpoons (3e_2)$ als cis-trans- (bzw. syn-anti-)Isomerisierungsprozess, so müssen die Vinyl-Verbindungen $(8a_1)$ und $(8a_2)$ als Isomere bezüglich der Anordnung der Substituenten an der Doppelbindung betrachtet werden. Für Olefin-Isomerisierungen ungewöhnlich ist jedoch die schon bei tiefen Temperaturen ($T < 0^\circ\text{C}$) ablaufende Umwandlung.

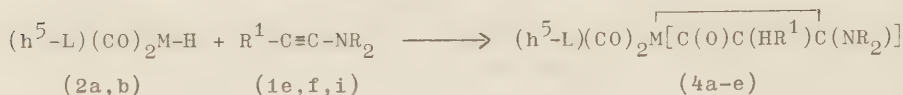
Aus diesem Grunde neigen wir zu der Auffassung, daß die Isomeren $(3e_1) \rightleftharpoons (3e_2)$ und $(8a_1) \rightleftharpoons (8a_2)$ Konformere sind. Möglicherweise wirkt die sterisch anspruchsvolle Ammonium-Gruppe in $(8a)$ als "Konformationsanker" dergestalt, daß die Rotation um die Metall-C-Bindung behindert ist; vergleichbare Atropisomerengleichgewichte konnten bei einigen Aminocarbenkomplexen nachgewiesen werden^{151,152}.

1.4 h^2 -Acylaminocarben-Komplexe $(h^5-L)(CO)_2\overline{M[C(O)C(HR^1)C(NR_2)]}$

1.4.1 Darstellung und Eigenschaften

Die Darstellungsweise der Aminocarben-Komplexe (4) entspricht im wesentlichen der der h^3 -Acryloyl-Komplexe (3). Die gelbgefärbten kristallinen Produkte sind allgemein weniger gut löslich in organischen Solventien als die h^3 -Acryloyl-Komplexe (3). Anderer-

seits zeigen die Verbindungen (4) nur geringe Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff; unter Inertgas sind sie unbegrenzt haltbar.



Tab.10 h^2 -Acylaminocarben-Komplexe (4)

	R^1	R	h^5-L	M
(4a)	Me	Me	Cp	W
(4b)	Me	Et	Cp	W
(4c)	Me	Et	MeCp	W
(4d)	Me_3Si	Et	Cp	W
(4e)	Me_3Si	Et	MeCp	W

Tab. 11 Charakteristische IR-Absorptionen (cm^{-1})
der Verbindungen (4) (in CH_2Cl_2)

Komplex	$\nu(-C\equiv O)$	$\nu(C=O)$	$\nu(C=N)$
(4a)	1942(vs)	1858(vs)	1635(m)
(4b)	1940(vs)	1857(vs)	1635(m)
(4c)	1938(vs)	1856(vs)	1633(m)
(4d)	1933(vs)	1848(vs)	1630(m)

Tab. 12 1H -NMR-Spektren der Verbindungen (4) (rel. int TMS, in $\bar{C}$)

Komplex	Solvens	h^5-L	R	C^2-H	R^1
(4a)	$CDCl_3$	4.66s	6.37s 6.78s	5.72q(7.0)	8.85d(7.0)
(4b)	$CDCl_3$	4.66s	5.95q(7.0) 8.62t(7.0) 6.50q(7.0) 8.76t(7.0)	5.70q(7.0)	8.84d(7.0)
(4c)	$CDCl_3$	4.6-5.0m 7.92s	5.95q(7.0) 8.61t(7.0) 6.50q(7.0) 8.75t(7.0)	5.72q(7.0)	8.83d(7.0)
(4d)	CD_2Cl_2	4.65s	6.32q(7.0) 8.69t(7.0) 6.68q(7.0) 8.92t(7.0)	4.78s(?)	9.72s
(4e)	$CDCl_3$	4.6-5.0m 7.98s	6.0-7.5m 8.70t 8.87t	?	9.70s

Tab. 13 ^{13}C -NMR-Verschiebungen a), ^{183}W - ^{13}C - und ^{13}C - ^1H -Kopplungskonstanten b) ausgewählter Wolframkomplexe (4 a, b)

Komplex	CO	C ¹	O ²	C ³	h ⁵ -L	R	R ¹	
(4a)	234.0	228.8	242.7	92.4	236.8	90.8	43.2 39.2	13.3
J(¹⁸³ _W - ¹³ C)	c)	48.8	410	95.2				
¹ J(¹³ C- ¹ H)			131.8				139.2 139.2	127.0
(4b)	234.5	228.7	242.6	91.6	235.5	90.9	52.4 41.6	13.3
J(¹⁸³ _W - ¹³ C)	141.6	156.2	51.2	410	97.7			
¹ J(¹³ C- ¹ H)			136.7			175.8	139.2 139.2	124.5 124.5

a) Gemessen rel. Lösungsmittel, umgerechnet [$(^{13}\text{CDCl}_3)=76.9$; $(^{13}\text{CD}_2\text{Cl}_2)=53.8$] rel. TMS

b) In Hz; digitale Genauigkeit 2.44 Hz/Adr.

c) Wegen Signalverbreiterung nicht beobachtet.

1.4.2 Struktur

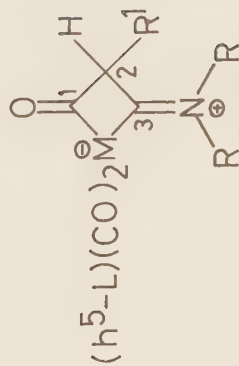
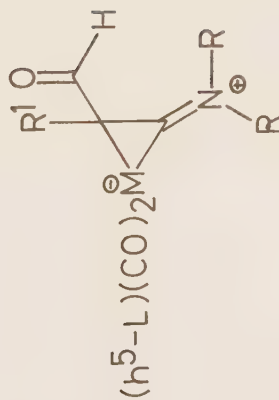
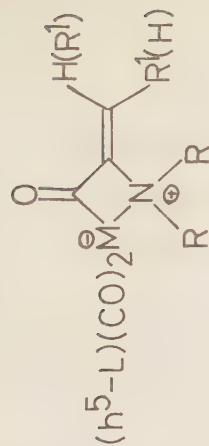
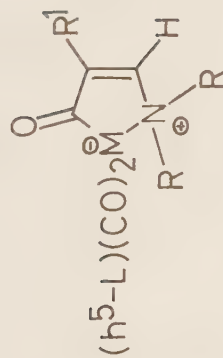
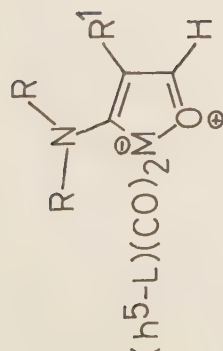
Die spektroskopischen Eigenschaften von (4) unterscheiden sich nur wenig von denen der h^5 -Acryloyl-Komplexe (3). So findet man im Massenspektrum bei den Komplexen, die eine Me_3Si -Gruppe am C^2 -Atom tragen (4d,e), den Molekülpeak

$[(h^5-L)(CO)_n M(R^1 HC_2 CNR_2)]^+$ ($n=3$); die Aminocarbene (4a-c) zeigen nur das um eine CO-Gruppe ärmere Bruchstück ($n=2$) als höchstes Ion.

Die für (3) charakteristischen IR-Absorptionen im Bereich zwischen 2000 und 1500cm^{-1} treten auch in den Spektren von (4) auf (Tab.11); sie weisen die Verbindungen (4) als cis-Dicarbonyl-acyl-Komplexe aus. Die Bande bei $1520-1550\text{cm}^{-1}$ ist im Vergleich zur $\nu(C=C)$ -Schwingung von (3) geringfügig nach höheren Wellenzahlen verschoben und erlaubt darum keine Unterscheidung zwischen (3) und (4).

Die 1H -NMR-Spektren (Tab.12) von (4) liefern erstmals Hinweise auf eine von (3) verschiedene Struktur. Während die R-Substituenten der Aminogruppe von (3) magnetisch äquivalent sind, spalten die Signale der R-Gruppen in (4) auf. Der Spektrentyp ändert sich auch über einen weiten Temperaturbereich nicht. Weiterhin sind die Signale der R-Gruppen im Vergleich zu (3) Tieffeld-verschoben. Daraus folgt, daß nur Strukturen möglich sind, in denen entweder eine mesomere Rotationshinderung um die C-N-Bindung, oder eine an dem Metall koordinierte Amino-Gruppe vorliegt. Damit sind grundsätzlich die Strukturen E-J vereinbar.

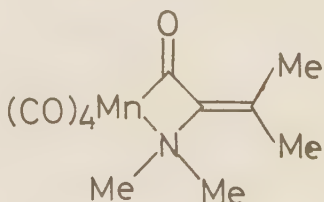
E,F,H können ausgeschlossen werden, da das Signal des vom Metall stammenden Wasserstoff-Atoms bei höherem Feld auftritt (4.8-5.7ppm) als man für E,F oder H erwarten sollte. Zudem sprechen die Kopplungskonstanten $^1J(R^1, H) = 7.0 \text{ Hz}$ [(4a-c) ($R^1=Me$)] gegen diese



Strukturalternativen. Eine Unterscheidung zwischen den beiden restlichen Strukturmöglichkeiten, den viergliedrigen Metallocyclen G und J ist mit Hilfe der ^{13}C -NMR-Spektroskopie möglich (Tab.13):

Im Bereich über 200ppm erscheinen vier Resonanzen. Ihre Identifizierung als zwei Carbonyl-, ein Acyl- und ein Carbenkohlenstoff gelingt auf der Basis der Größe von $^1J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C})^{80,82}$. Die Absorptionslinien der $\text{C}\equiv\text{O}$ -Kohlenstoffe in (4a) - nicht jedoch in (4b) - sind deutlich verbreitert, was auf eine Fluktuation der Carbonylgruppen schließen läßt. Der aliphatische C^2 -Kohlenstoff wird bei $\delta = 90\text{ppm}$ gefunden. Dieser hohe Wert wird von der magnetischen Entschirmung durch die beiden benachbarten elektrophilen Zentren $\text{C}^1(\text{Acyl})$ und $\text{C}^3(\text{Carben})$ verursacht.

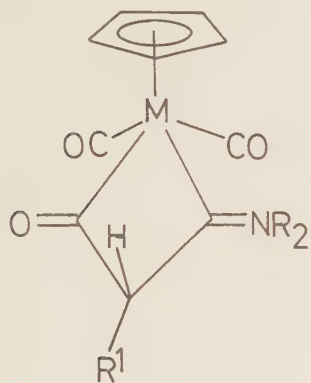
Die chemischen Verschiebungen von C^2 und C^3 sind unvereinbar mit der Struktur (G); zum Vergleich seien die δ -Werte der Olefin-Kohlenstoffe der zu (G) strukturanalogen Mangan-Verbindung



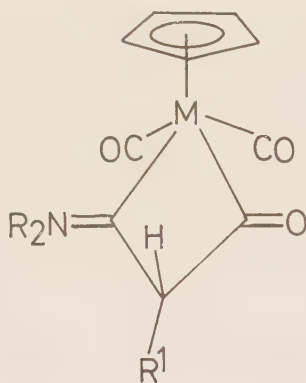
aufgeführt: Sie betragen 161.3 und 123.7ppm⁸⁴). Somit kann die Aminocarbenstruktur (J) als gesichert gelten. Die von King aus $\text{Me}_2\text{C}=\text{C}(\text{Cl})\text{NMe}_2$ und $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{W}]^-$ erhaltene analoge Wolfram-Aminocarbenverbindung zeigt demgemäß eine sehr gute Übereinstimmung in den $\delta(^{13}\text{C})$ -Werten entsprechender C-Atome.

1.4.3 Stereoisomere

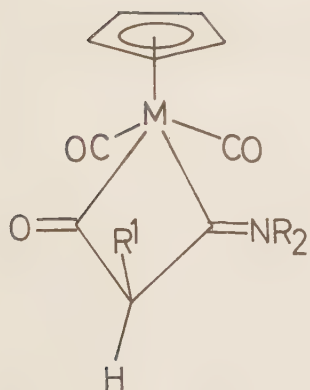
In den h^2 -Acylaminocarben-Verbindungen (4) stellen das Metallatom und der C^2 -Kohlenstoff chirale Zentren dar. Prinzipiell



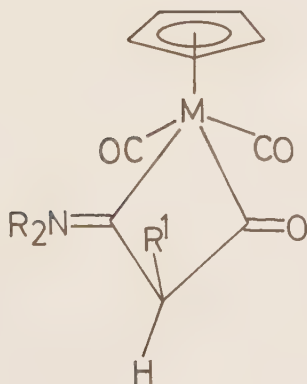
RS



SR



RR



SS

können somit maximal zwei Diastereomere* (je als Enantiomerenpaar) auftreten. Diastereomere Komplexe des Typs $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}(\text{L-L}')$ mit einem optisch aktiven Schiffbasen-Liganden wurden erstmals von Brunner und Herrmann¹⁴⁶⁾ beschrieben. Weitere Arbeiten über strukturanaloge Komplexe (- wobei L-L' immer einen unsymmetrischen zweizähligen Liganden mit einem chiralen Zentrum darstellt -) zeigen die Empfindlichkeit der Produktverteilung der Diastereomeren gegenüber sterischen Einflüssen: Unterschiedliche Stereoselektivität findet man bei der Darstellung von Ruthenium-¹⁴⁹⁾, Molybdän- und Wolfram-¹⁵⁰⁾ Aminosäurechelatkomplexen $\text{L}_n\text{M}(\text{O}_2\text{CCHR}'\text{NH}_2)$; ($\text{L}_n\text{M}=(\text{h}^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{ClRu}$; ($\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5$)($\text{CO})_2\text{Mo}$). Die ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch unterscheidbaren Diastereomeren werden in ihrem Verhältnis von der Größe von R' beeinflusst. Stereospezifisch hingegen verläuft die Bildung der Aminoacyl-Chelatkomplexe $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}(\text{COCH}_2\text{CHR}'\text{NH}_2)$ aus $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MH}$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$) und den entsprechenden Aziridinen¹⁰⁴⁾.

Die Stereospezifität dieser Reaktion wird mit einem Vierring-Übergangszustand, in dem sich die chiralen Zentren stark beeinflussen, begründet. Allen Verbindungen ist gemeinsam, daß dasjenige Diastereomer am stabilsten ist, in dem R' die größtmögliche Entfernung vom Cyclopentadienylring besitzt.

In den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von (4a-e) findet sich keine Verdopplung von Signalen, woraus auf die Existenz von Diastereomeren geschlossen werden könnte. Wenn auch in manchen Fällen die NMR-

* Die Konfigurationsangabe RS bedeutet: R = Konfiguration des Metalls und S = C^2 -Konfiguration. R^1 wird in der Prioritätsreihenfolge als Alkyl eingestuft; die beiden $\text{C}=\text{O}$ -Gruppen werden als ein Ligand betrachtet. Die Einordnung des h^5 -Liganden in die Prioritätsreihe nach dem Prelog-System¹⁴⁷⁾ geschieht gemäß einem Vorschlag von Stanley and Baird¹⁴⁸⁾, der das R,S-System auf Polyhapto-Verbindungen in metallorganischen Verbindungen erweitert.

spektroskopischen Unterschiede gering sind - so äußert sich die magnetische Nichtäquivalenz der C²-Methyl-Gruppen in der von King beschriebenen Verbindung $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}[\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{Me})_2\text{C}(\text{NMe}_2)]$ nur in einer Signalverbreiterung im ¹³C-NMR-Spektrum⁸⁴⁾ - sollten Diastereomerengemische doch erkennbar sein, insbesondere dann, wenn R¹ eine sterisch anspruchsvolle Me₃Si-Gruppe ist (4d,e), oder bei einem größeren h⁵-Ligand (4c,e). Auch der Einsatz von NMR-Shift-Reagenzien, wie Eu(DPM)₃ bei (4b) wirkte sich nur in einem Tieffeldshift (insbesondere der Signale von Cp, C²-H, C²-Me) aus; eine auf Diastereomerengemische hinweisende Signalaufspaltung wurde nicht beobachtet. Welches der beiden möglichen Diastereomeren jeweils entsteht, läßt sich jedoch nicht mit Sicherheit sagen.

1.4.4 Reaktionsmechanismus

Wie es für (4b,d) gezeigt wurde (vgl. 1.3.3), verläuft die Bildung der h²-Acylaminocarben-Komplexe (4a-e) aus (1e,f,i) und (2a,b) über h³-Acryloyl-Komplexe (3), die sich beim Erwärmen auf Raumtemperatur zu (4) isomerisieren. Die Bildung von (4) erfolgt dabei nicht aus beiden Isomeren D₁ und D₂ von (3), sondern nur aus D₂, wie es anhand der Bildungsreaktion von (4d) ersichtlich ist:

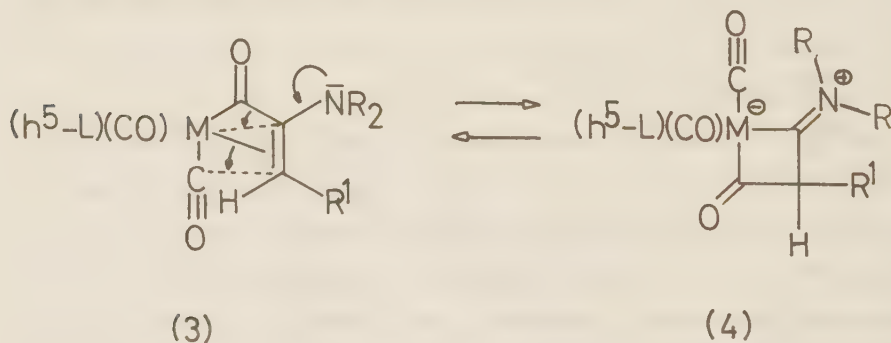


Ob überhaupt das Aminocarben (4) entsteht oder nicht, hängt entscheidend vom Zentralmetall und vom C²-Substituenten R¹ des Inamins ab. Wie in Abschnitt (1.3.5.1) bereits erwähnt, entsteht (4) nur bei Wolfram-Komplexen und auch nur dann, wenn R¹ eine σ-Donorgruppe ist (R¹=Me, Me₃Si). Dies spricht dafür, daß die Isomerisierung thermodynamisch kontrolliert ist.

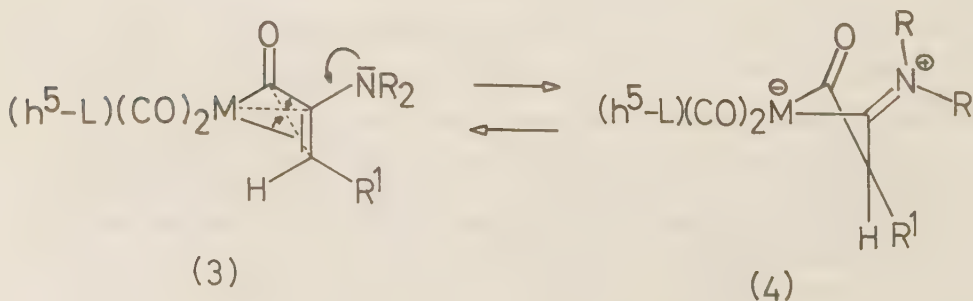
NMR-spektroskopische Messungen ergeben damit übereinstimmend, daß die Rückreaktion (4) $\rightarrow$ (3) bei Temperaturerniedrigung nicht abläuft. Substituiert man hingegen in (4) R^1 durch Wasserstoff, erfolgt spontan Rückreaktion zu (3). So gehen zum Beispiel die Me_3Si -Verbindungen (4d,e) bei Lufteinwirkung unter Abspaltung des Silyl-Restes in die h^3 -Acryloyl-Komplexe (3b,d) über (vgl. 1.4.5.4).

(3) und (4) unterscheiden sich strukturell nur dadurch, daß die Substituenten (-Metallatom und Acyl-Gruppe-) an C^2 und C^3 formal den Platz tauschen. Die beiden wahrscheinlichsten Mechanismen seien hier kurz skizziert.

a) An der Isomerisierung können die $C\equiv O$ -Gruppen beteiligt sein:



b) Eine andere Alternative wäre ein Vierzentren-Synchronprozeß:

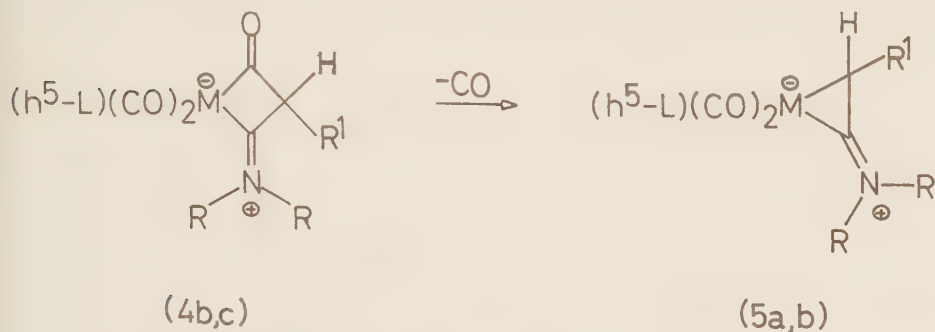


Mehrstufige Mechanismen unter größeren strukturellen Änderungen erscheinen weniger begünstigt, zumal die Isomerisierung sogar im kristallinen Zustand abläuft.

1.4.5 Chemische Eigenschaften

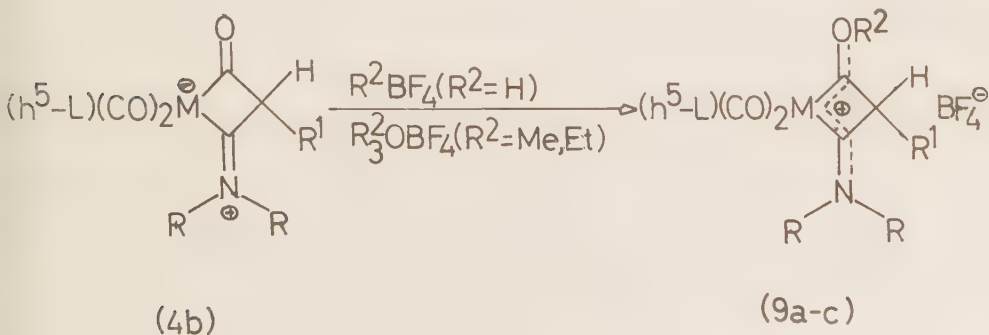
1.4.5.1 Thermische Reaktionen

Erhitzt man eine Lösung oder Suspension des Aminocarbens (4) in Cyclohexan, so entsteht unter CO-Abspaltung die CC-h²-Ketenenimmonium-Verbindung (5), wie für (4b,c) gezeigt wurde:



1.4.5.2 Reaktionen mit Elektrophilen

Der Angriff von Elektrophilen (R²)⁺ (R²=H, Me, Et) erfolgt immer an Acyl-Sauerstoff von (4) und führt zu kationischen Dicarbenchelatverbindungen (9):



Tab.14 Kationische Dicarbenchelatkomplexe (9)

	R ²	R ¹	R	h ⁵ -L	M
(9a)	H	Me	Et	Cp	W
(9b)	Me	Me	Et	Cp	W
(9c)	Et	Me	Et	Cp	W

Die gelben kristallinen Verbindungen (9a-c) sind luftempfindlich und zersetzen sich beim Verreiben mit Kaliumbromid. Wegen der geringen Löslichkeit in organischen Solventien konnte nur von (9b) ein NMR-Spektrum erhalten werden.

In den Massenspektren findet man bei (9b) und (9c) als höchstes Ion $[(h^5-L)(CO)_3M(R^1R^2HC_2NR_2)]^+$. Entsprechend der verringerten Elektronendichte am Metall verschieben sich die Absorptionen der Carbonylliganden und der Aminocarben-Gruppe im Vergleich zu (4) in den IR-Spektren (Tab.15) zu höheren Wellenzahlen, während die Bande der Acyl-Gruppe stark bathochrom verschoben wird ($\nu(C=OR^2) = 1310-1336cm^{-1}$). Die IR-Daten dieser Verbindungen sind denen nichtcyclischer kationischer Carbenkomplexe des Eisens, Rutheniums und Molybdäns, die von M.L.Green dargestellt wurden¹⁵⁴⁾, sehr ähnlich.

Tab.15 Charakteristische IR-Absorptionen (cm^{-1}) der Verbindungen (9) (in CH_2Cl_2)

Komplexe	$\nu(C\equiv O)$		$\nu(C=N)$	$\nu(C=OR^2)$
(9a)	1983(vs) ^{a)}	1900(vs) ^{a)}	1577(m) ^{a)}	1310(m) ^{a)}
(9b)	1990(vs)	1921(vs)	1576(m)	1322(m) ^{b)}
(9c)	1998(vs)	1925(vs)	1570(m)	1336(m) ^{b)}

a) In KBr; b) In Hostaflon

Tab.16 ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung (9b) (rel.int.TMS, in $\tilde{\text{C}}$)

Complex	Solvens	$\text{h}^5\text{-L}$	R	$\text{C}^2\text{-H}$	R^1	R^2	
(9b)	CDCl_3	4.20s	5.98q(7.0)	8.53t(7.0)	5.15q(7.0)	8.75d(7.0)	5.40s
			6.32q(7.0)	8.67t(7.0)			

Vergleicht man die ^1H -NMR-Spektren von (9b) (Tab.16) und (4b) (Tab.12), so findet man zwischen den $\tilde{\text{C}}$ -Werten der entsprechenden Signale der NEt_2 -Gruppen keinen wesentlichen Unterschied - ein Hinweis auf den Erhalt der Aminocarben-Teilstruktur in (9b). Ein durch die positive Ladung verursachter deutlicher Tieffeld-Shift ist hingegen an den Cp- und $\text{C}^2\text{-H}$ -Signalen zu erkennen.

(4b) reagiert außer mit KBr auch noch mit anderen Nucleophilen wie KBH_4 und HNEt_2 zu Produkten, deren Struktur noch näherer Untersuchung bedarf.

1.4.5.3 H,D-Austausch an C^2

Allgemein besitzt der zu einem Carben-C-Atom α -ständige Wasserstoff aciden Charakter. So werden beispielsweise in $(\text{CO})_5\text{W-C(OMe)Me}$ alle drei Wasserstoffe der C-Me-Gruppe in D_1 -Methanol unter MeO^- -Katalyse sofort gegen Deuterium unter Bildung von $(\text{CO})_5\text{W-C(OMe)CD}_3^{155)}$ ausgetauscht. Der Austausch der Alkoxy-Gruppe durch Alkoholat erfolgt hingegen unter gleichen Bedingungen wesentlich langsamer.

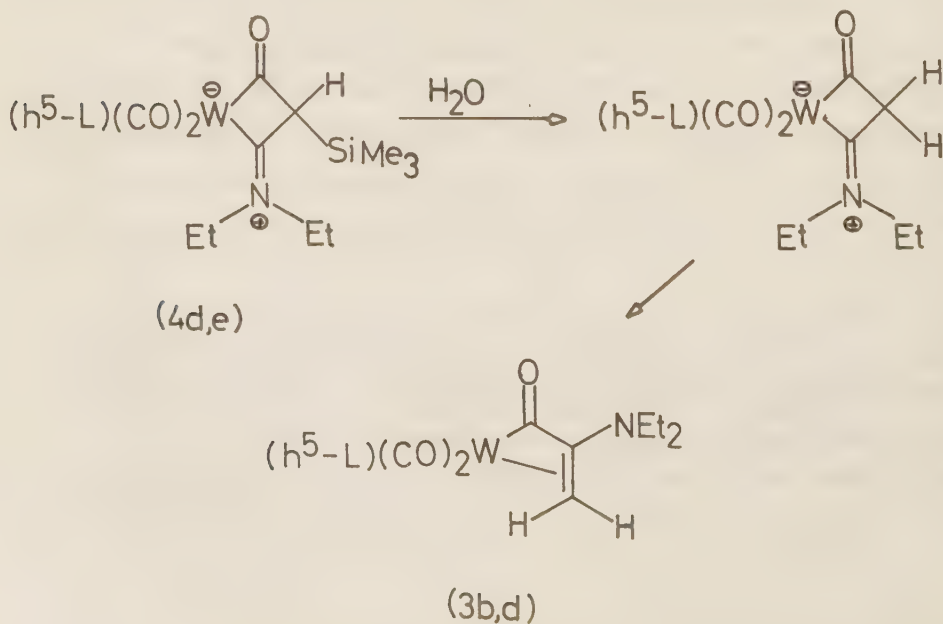
Wie erwartet, wird in (4b) der C^2 -Wasserstoff in D_4 -Methanol unter katalytischer Beteiligung von KOt-Bu gegen Deuterium ausgetauscht. Dabei erscheint im ^1H -NMR-Spektrum an Stelle des $\text{C}^2\text{-Me}$ -Dubletts ein Singulett bei gleicher chemischer Verschiebung.

Für das Problem der Stereochemie am C^2 -Atom ist die Tatsache, daß nur ein $\text{C}^2\text{-Me}$ -Signal auftritt, von geringem Wert, da es nicht als

gesichert gelten kann, daß die beiden möglichen Diastereomeren ^1H -NMR-spektroskopisch unterscheidbar sind (vgl. 1.4.3). Schätzt man den Einfluß von Ringspannung und von mesomer wirkenden Substituenten (C^1, C^3) an C^2 auf die Inversionsbarriere des intermediär auftretenden Carbanions ab¹⁵⁶), so erscheint eine rasch erfolgende Racemisierung am C^2 -Atom wahrscheinlich, es sei denn, die Protonierungsgeschwindigkeit des tetraedrischen Carbanions ist größer als die Geschwindigkeit der Racemisierung.

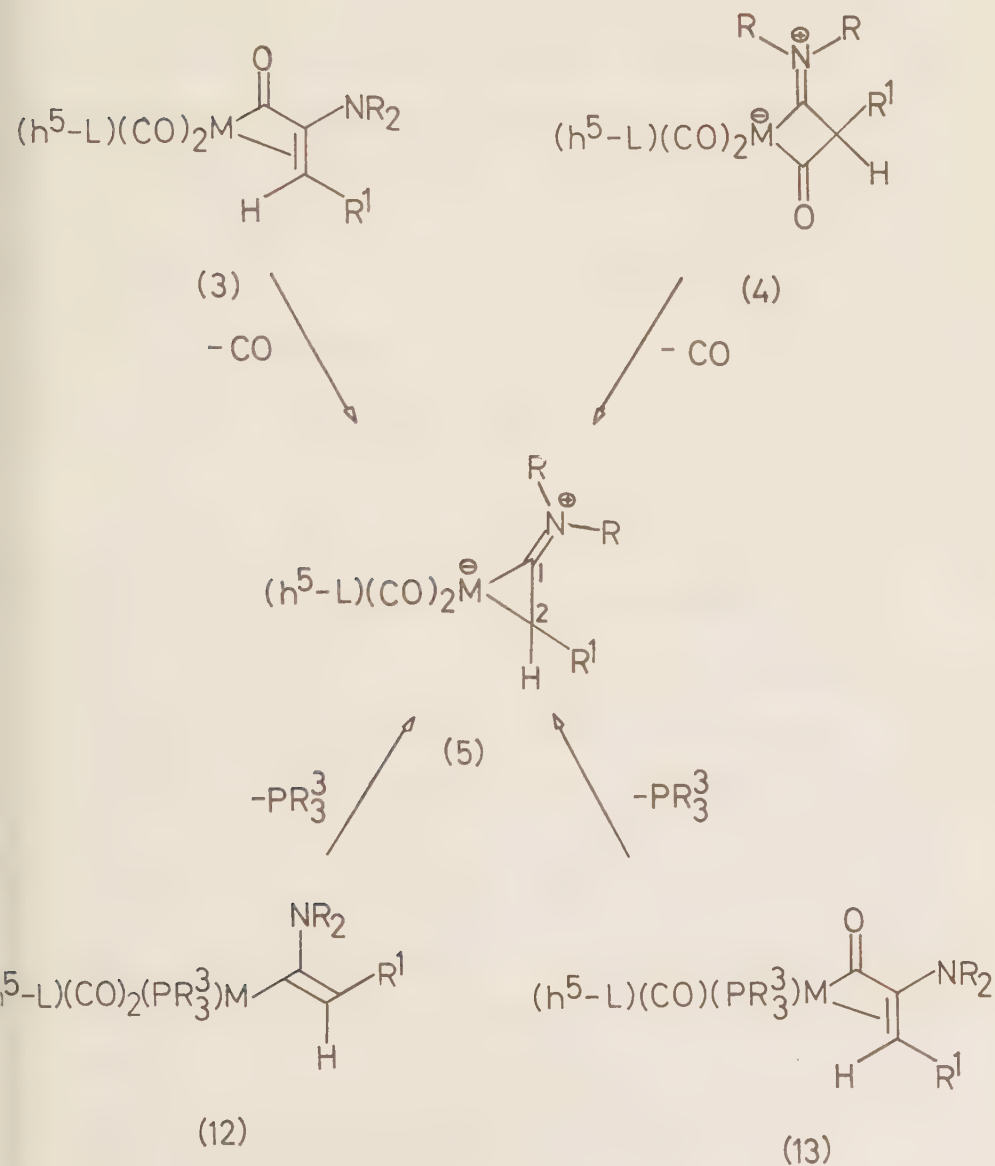
1.4.5.4 Hydrolyse der Silyl-Verbindungen (4d,e)

Die kristallinen gelben Silyl-Verbindungen (4d,e) verfärben sich bei Lufteinwirkung sofort nach rot. Die entstandenen Produkte werden als h^3 -Acryloyl-Komplexe (3b,d) identifiziert. Die durch hydrolytische Spaltung der Si-C^2 -Bindung intermediär auftretende C^2H_2 -Aminocarbenverbindung (die nicht nachweisbar ist) isomerisiert sich dabei spontan zum Endprodukt:



1.5 CC-h²-Ketenimmonium-Komplexe (h⁵-L)(CO)₂M[R¹HC=C(NR₂)]

1.5.1 Darstellung und Eigenschaften



Die Bildung von Ketenimmonium-Komplexen als stabile Endprodukte wird aus Acryloyl-, Aminovinyl- und Aminocarben-Komplexen unter Abspaltung von CO bzw. PR_3^3 beobachtet.

Während (3f) schon ab $\approx 0^\circ\text{C}$ zu (5c) decarboxyliert, wandeln sich einige h^2 -Acylaminocarben- und h^3 -Acryloyl-Komplexe erst oberhalb 80°C in die Ketenimmoniumverbindungen um. Die gelben, kristallinen Produkte (5) haben niedrige Schmelzpunkte. Ihre thermische Stabilität ist jedoch so hoch, daß sie unter Hochvakuum sublimiert werden können. Die Löslichkeit in organischen Solventien ist bemerkenswert groß.

Tab.17 CC- h^2 -Ketenimmonium-Komplexe (5)

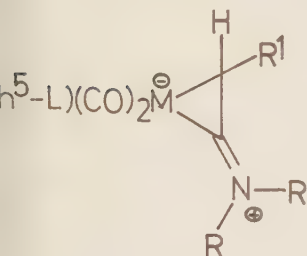
	R^1	R	$\text{h}^5\text{-L}$	M
(5a)	Me	Et	Cp	W
(5b)	Me	Et	MeCp	W
(5c)	Me	Et	Ind	W
(5d)	H	Et	Cp	Mo
(5e)	H	$2\text{R}=(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$	Cp	Mo
(5f)	Me	Et	Cp	Mo

1.5.2 Struktur

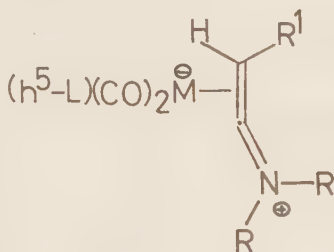
Die Zusammensetzung der Ketenimmonium-Komplexe (5) ergibt sich aus deren Massenspektren und osmometrisch bestimmten Molekulargewichten. Neben den beiden $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Schwingungen, die (5) als cis-Dicarbonyl ausweisen, besitzen alle Verbindungen in den IR-Spektren (Tab.18) eine charakteristische Bande mittlerer Intensität zwischen 1564 und 1586cm^{-1} , die der $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Schwingung zugeordnet wird. Diese drastische Abweichung von der Bandenlage der freien Ketenimmonium-Ionen ($2020\text{-}2030\text{cm}^{-1}$)¹⁵⁹⁾ *legt eine alterna-

*Die Absorption bei 2000cm^{-1} des freien Ketenimmonium-Liganden ist im wesentlichen einer $\nu_{\text{as}}\text{C}=\text{C}=\text{N}$ -Schwingung zuzuschreiben, während im Komplex für diese Bande mehr CN-Doppelbindungscharakter anzunehmen ist.

tive Formulierung als Metallocyclus (K) nahe, wie dies von Beck und Schorpp¹⁶⁰⁾ aufgrund der IR-Daten für den analogen Keten-Komplex $(PPh_3)_2Pt(Ph_2C=C=O)$ ($\nu(C=O) = 1742cm^{-1}$), sowie von Redhouse und Herrmann¹⁶¹⁾ anhand einer Röntgenstrukturanalyse von $Cp(CO)_2Mn(Ph_2C=C=O)$ vorgeschlagen wurde ($\angle C=C=O = 145^\circ$).



(K)



(L)

Die beiden Formeln (K) und (L) repräsentieren Grenzfälle der Strukturbeschreibung ungesättigter Ligandensysteme in Metallkomplexen. Die Formulierung von (5) durch die Resonanzstruktur (K) rückt somit die $CC-h^2$ -Ketenimmonium-Verbindung in die Nähe von Aminocarben-Komplexen. Tatsächlich liegen die $\nu(C=N)$ -Banden der h^2 -Acylaminocarben-Komplexe (4) nur um $\approx 40cm^{-1}$ tiefer.

Die Nichtäquivalenz der R-Gruppen im 1H -NMR-Spektrum (Tab.19) erlaubt eine Unterscheidung zwischen den beiden Alternativen eines h^2 -CN- oder h^2 -CC-gebundenen Ketenimmonium-Liganden⁸⁴⁾; bei allen Komplexen (5a-f) liegt CC-Bindung vor (vgl. Abschn.1.5.3).

Tab.18 Charakteristische IR-Absorptionen (cm^{-1})
der Verbindungen (5) (in CH_2Cl_2)

Komplex	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$
(5a)	1916(vs) 1824(vs)	1567(m)
(5b)	1914(vs) 1823(vs)	1564(m)
(5c)	1917(vs) 1826(vs)	1575(m)
(5d)	1926(vs) 1837(vs)	1586(m)
(5e)	1932(vs) 1844(vs)	1582(m)
(5f)	1921(vs) 1833(vs)	1576(m)

Tab.19 ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen (5) (rel.int.TMS, in τ)

Komplex	Solvens	$\text{h}^5\text{-L}$	R		$\text{C}^2\text{-H}^{\text{a}}$	R^1
(5a)	CDCl_3	4.70s	6.14q(7.0)	8.63t(7.0)	8.08q(6)	8.52d(6.0)
			6.22q(7.0)	8.79t(7.0)		
(5b)	CDCl_3	4.6-4.9m 7.93s	6.12q(7.0)	8.65t(7.0)	$\approx 8.1\text{-}8.4\text{m}$	8.49d(5.5)
			6.18q(7.0)	8.97t(7.0)		
(5c)	CDCl_3	$\text{H}^{\text{A-7}}$ 2.6-3.3m H^2 4.30t(3.0) $\text{H}^1,3$ 4.00d(3) 4.15d(3)	6.19q(7.0)	8.68t(7.0)	9.47q(6.0)	8.78d(6.0)
			6.39q(7.0)	8.94t(7.0)		
(5d)	CDCl_3	4.72s	5.87q(7.0)	8.62t(7.0)		9.10s
			6.18q(7.0)	8.73t(7.0)		
(5e)	CDCl_3	4.77s		5.8-6.4m		9.11s
(5f)	CDCl_3	4.73s	6.03q(7.0)	8.65t(7.0)	8.17q(7.0)	8.60d(6.0)
			6.20q(7.0)	8.76t(7.0)		

^{a)} Indizierung bezogen auf das eingesetzte Inamin

Tab.20 ^{13}C -NMR-Spektrum von (5f)

$\delta[\text{ppm}]^{\text{a)}$	Zuordnung
249.6	2 Carbonyl-C ($\text{C}\equiv\text{O}$) und C^1
236.3	
234.3	
97.5	C^2
90.7	Cp
52.0	NCH_2
50.2	NCH_2
23.7	$\text{CH}_3(\text{R}^1)$
15.0	NCH_2CH_3
14.6	NCH_2CH_3
a) Rel.TMS in CDCl_3	

Wie durch Vergleich mit anderen von King dargestellten CC- und CN-h²-Ketenimmonium-Komplexen^{84,157)} erkennbar ist, hat die ausschließliche CC-Bindung in (5) ihre Ursache in den sterischen und elektronischen Eigenschaften der C²- und N-Substituenten des Ketenimmonium-Liganden. So ist in

$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}[(\text{NC})_2\text{C}=\text{C}=\text{NR}'_2]$ (M=Mo,W; R'=Me, 2R'=(CH₂)₅) der Ligand nur CC-gebunden¹⁵⁷⁾ (da die beiden Cyano-Gruppen an C² die d π^* -Rückbin-

dung verstärken), während für $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}[\text{Me}_2\text{C}=\text{C}=\text{NR}'_2]$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$, $\text{R}'=\text{Me}$, $2\text{R}'=(\text{CH}_2)_5$) beide Isomere existieren⁸⁴⁾. Weiterhin zeigen die $\text{CC}-\text{h}^2$ -Ketenimmonium-Komplexe (5) im NMR bei Temperaturänderung keine Signalveränderungen, die mit einem $\text{h}^2-\text{CC} \rightleftharpoons \text{h}^2-\text{CN}$ -Isomerisierungsprozess vereinbar wären.

Die über C^1 und C^2 erfolgende Bindung des Liganden führt darüberhinaus zu einer starken Hochfeld-Verschiebung des C^2 -Wasserstoffs. Ebenso ist das C^2 -Me-Signal im Vergleich zum freien Ketenimmonium-Ion¹⁶²⁾ deutlich nach größeren τ -Werten hin verschoben.

In (5a,b,f) ist der Unterschied zwischen den chemischen Verschiebungen von C^2 -H und $\text{R}^1=\text{Me}$ so gering, daß das C^2 -H-Quartett und das Dublett der Methyl-Gruppe Anzeichen einer zusätzlichen Aufspaltung im Sinne eines Spektrums höherer Ordnung aufweisen ($J/\nu_0 \delta \approx 0.25$)¹⁵⁸⁾. Ein Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren von (5f) (Tab.20) und dem freien Ketenimmonium-Ion $\text{Me}_2\text{C}^2=\text{C}^1=\text{NMe}_2$ ($\delta(\text{C}^1) = 215.0$; $\delta(\text{C}^2) = 88.6$)¹⁵⁹⁾ zeigt, daß die Metall-Koordination keinen starken Einfluß auf die ^{13}C -Parameter ausübt. Eine etwas größere Koordinationsverschiebung findet man hingegen bei dem bereits oben erwähnten Keten-Komplex $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{O})$ ¹⁶¹⁾. In den ^{13}C -NMR-Spektren von $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}[(\text{NC})_2\text{C}=\text{C}=\text{NR}'_2]$ ¹⁵⁷⁾ und (5f) findet man für ersteren eine $\text{C}\equiv\text{O}$ -Resonanz, für (5f) hingegen zwei CO-Signale. Da in beiden Komplexen der $\text{CC}-\text{h}^2$ -Ketenimmonium-Ligand um die Metall-Olefin-Bindungsachse rotiert (vgl.1.5.3), ist die magnetische Nichtäquivalenz der CO-Gruppen als Diastereotopie-Effekt zu deuten. Allgemein wird bei Koordination von prochiralen Olefinen am entsprechenden C-Atom ein Asymmetriezentrum erzeugt^{165,166)}. Das chirale C^2 -Atom bewirkt somit - unbeeinflusst von der Rotation des Ketenimmonium-Liganden - die Aufspaltung der $\text{C}\equiv\text{O}$ -Signale. Dieser Effekt wurde

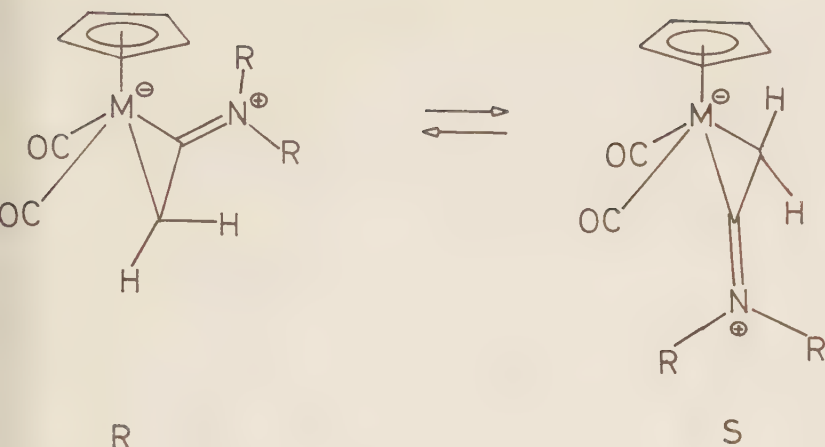
1974 erstmals an dem Eisenkomplex $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeCH}(\text{Me})\text{Ph}$ aufgezeigt¹⁶⁷⁾.

1.5.3 Stereoisomere und dynamisches Verhalten

Betrachtet man das komplexierte Ketenimmonium-Ion formal als zweizähligen Liganden, so wird die Strukturanalogie von (5) mit den zuerst von Brunner beschriebenen quadratisch-pyramidalen asymmetrischen Komplexen vom Typ $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}(\text{L-L}')$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$; $\text{L-L}'=\text{N-N}'$ - und N-C -Chelatliganden)¹⁶³⁾ deutlich. Die chirale Umgebung des Zentralmetalls in (5) sollte sich kernresonanzspektroskopisch nachweisen lassen.

Zunächst seien die Komplexe (5d,e) betrachtet, in denen das C^2 -Atom des Ketenimmonium-Liganden keine prochirale Gruppe darstellt ($\text{R}^1=\text{H}$): Normaltemperatur-NMR-Spektren von (5d,e) zeigen ein Singulett für die beiden C^2H_2 -Protonen. Bei tieferen Temperaturen beginnen diese Resonanzen - im Gegensatz zum Signal der Cp-Protonen - sich deutlich zu verbreitern. Dabei beträgt die Zunahme der Halbwertsbreite des C^2H_2 -Singuletts bei -65°C 5 Hz für (5d) bzw. 3.5 Hz (5e). Diese Signalverbreiterung deutet auf einen raschen Austausch der C^2H_2 -Protonen zwischen zwei magnetisch nicht äquivalenten Positionen im Rotationskonformer (Rotation um die Metall-Olefin-Achse) der niedrigsten Energie hin. Es ist wahrscheinlich, daß in diesem Konformer C^1 und C^2 eine Seite des quadratisch-pyramidalen Koordinationspolyeders bilden, da hierfür die geringsten sterischen Wechselwirkungen des Ketenimmonium-Liganden mit den CO-Gruppen und dem Cyclopentadienylring zu erwarten sind. So konnte für eine Reihe von Metall-Cyclopentadienyl-Olefin-Komplexen gezeigt werden, daß die parallele Anordnung des Olefins zum Cp-Liganden bevorzugt ist*.

* Kleine Abweichungen treten bei substituierten Olefinen auf. Vgl. Lit. [97, 164, 168]

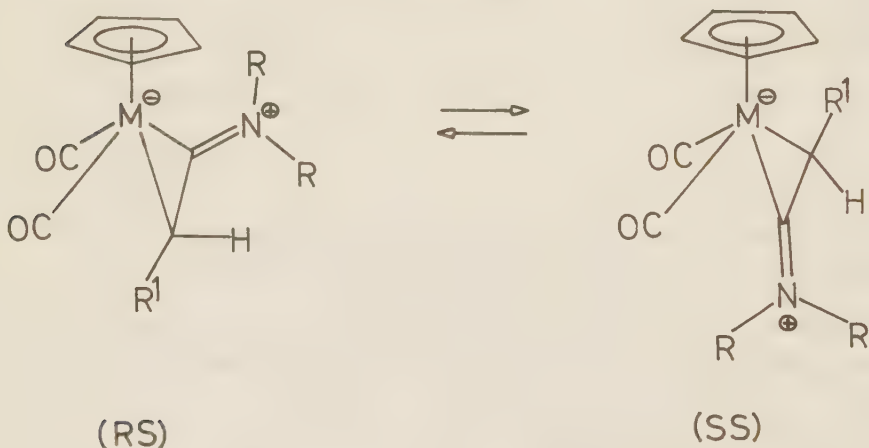


Eine entsprechende Anordnung des Keten-Liganden in $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{O})$ wird durch Röntgenstrukturanalyse bewiesen (vgl. 1.5.2); in Lösung wandeln sich jedoch die enantiomeren Formen über symmetrische Übergangszustände rasch ebenfalls ineinander um¹⁶¹⁾.

Die offensichtlich niedrige Energiebarriere für die Rotation des Liganden in (5d,e) ordnet sich größenordnungsmäßig in die Aktivierungsenergie für Metall-Olefin-Komplexe (8-15 kcal/mol)⁷⁹⁾ ein; so liegen die Koaleszenztemperaturen für (5d,e) unterhalb von -65°C . Der strukturanaloge Komplex $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{O})$ weist ebenfalls eine niedrige Rotationsschwelle auf: Auch bei -55°C zeigt das $^{13}\text{C}=\text{O}$ -Signal keine Anzeichen einer Aufspaltung¹⁶¹⁾.

Der Vollständigkeit halber sei noch erwähnt, daß eine Rotationsbewegung um die C=C-Achse des Olefins ausgeschlossen werden kann, da hierbei eine Konformation durchlaufen werden muß, in der keine bindende Wechselwirkung zwischen Metall und Olefin stattfinden kann. Die dafür aufzubringende Energie beträgt mindestens

20-30 kcal/mol^{*}, während - wie oben erwähnt - die Rotation um die Metall-Olefin-Achse wesentlich weniger Energie erfordert. Die Substitution von $R^1=H$ durch $R^1=Me$ (5a-c,f) im Rotationskonformer der niedrigsten Energie erzeugt Diastereomere, die verschiedene Energieinhalte besitzen und darum in verschiedenen Konzentrationen auftreten müssen^{**}:



Da eine Methyl-Gruppe in Metall-Olefin-Komplexen nur eine unwesentliche Erhöhung der Rotationsbarriere $\Delta G^\ddagger$ bewirkt^{***}, ist im zugänglichen Temperaturbereich (bis -65°C) rasche Rotation um die Metall-Olefin-Bindung und damit das gemittelte NMR-Spektrum von beiden Diastereomeren zu erwarten.

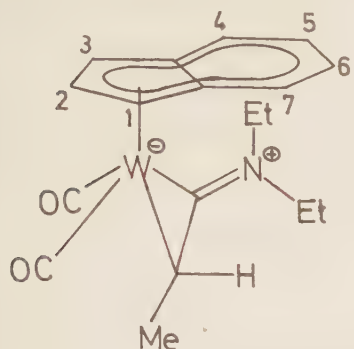
Durch Vergleich der ^1H -NMR-Spektren des Indenyl-Komplexes (5c) mit der entsprechenden Cyclopentadienyl-Verbindung (5a) läßt sich zei-

^{*} Dieser Wert entspricht den Bindungsenergien von labilen Silber-Olefin-Komplexen¹⁶⁹).

^{**} Die Zeichnung stellt nur eines der beiden möglichen Diastereomerenpaare dar.

^{***} In den strukturähnlichen Verbindungen $(h^5-L)(CO)(SnR'_3)Fe(Olefin)$ ($h^5-L=Cp, Ind$; $R'=Me, Ph$) nimmt $\Delta G^\ddagger$ bei Ersatz von Äthylen durch Propylen nur um 0.4 bis 1.5 kcal/mol zu⁹⁷).

gen, daß - wie erwartet - das Gleichgewicht stark auf der Seite des Konformeren RS (bzw. SR) liegt. Protonen, die sich in der



RS

(5c)

Nähe des Indenyl-Liganden befinden, sollten eine starke Verschiebung nach hohem Feld, verursacht durch den magnetischen Anisotropieeffekt des Sechsrings, erfahren⁹⁸⁾. Die Werte $\Delta\tilde{\nu} = +1.39\text{ppm}$ für $\text{C}^2\text{-H}$ bzw. $+0.26\text{ppm}$ ($\text{C}^2\text{-Me}$) bestätigen somit, daß dasjenige Konformer bevorzugt vorliegt, in dem die $\text{C}=\text{C}$ -Achse annähernd parallel zum h^5 -Liganden steht und die Methylgruppe vom Ring weggerichtet ist.

Faller et al. fanden für die Propen-Komplexe $(\text{h}^5\text{-L})(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{C}_3\text{H}_6)^+$ und $(\text{h}^5\text{-L})(\text{CO})(\text{SnR}_3^+)\text{Fe}(\text{C}_3\text{H}_6)$, daß das dem RS (bzw. SR) entsprechende Konformer mit mindestens 95%^{97,164)} überwiegt. Ein ähnliches Gleichgewicht kann bei den Verbindungen (5a-c,f) ($\text{R}^1=\text{Me}$) vermutet werden.

Allgemein ist für Austauschprozesse zwischen Konformeren verschiedenen Energieinhalts bei Temperaturerniedrigung im ^1H -NMR-Spektrum eine schwächer ausgeprägte Signalverbreiterung zu erwarten als bei energieglichen Konformeren. Dementsprechend ist das $\text{C}^2\text{-H}$ -Signal von (5f) bei -63°C nur unwesentlich verbreitert. Hingegen shiftet das $\text{C}^2\text{-H}$ -Quartett der Indenyl-Verbindung (5c) bei Temperaturerniedrigung stark nach hohem Feld ($\Delta\tilde{\nu}(-40^\circ\text{C}/\text{RT}) = +0.29\text{ppm}$) und verbreitert sich dabei stark. Wie dem ^1H -NMR-Spektrum der Indenyl-Verbindung (5c) weiterhin zu entnehmen ist, führt der h^5 -Indenyl-Ligand eine Rotationsbewegung um die Metall-Pentahapto-Ligand-Bindung

aus. Andernfalls sollte das sterisch günstigste Rotationskonformer, in dem das Indenyl soweit wie möglich vom voluminösesten Liganden - dem Ketenimmonium - entfernt wäre, eingenommen werden. In dieser Position befänden sich jedoch die C^2 -Substituenten praktisch außerhalb des Anisotropiebereichs des Sechsrings, was mit der Hochfeld-Verschiebung der Signale von $C^2\text{-H}$ und $C^2\text{-Me}$ im Spektrum von (5c) unvereinbar ist.

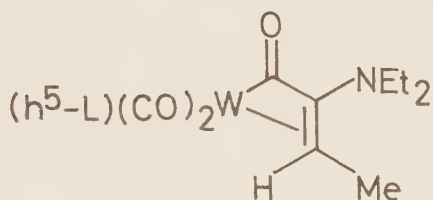
Die Nichtäquivalenz der H^1 - und H^3 -Indenyl-Protonen sowie andere typische Eigenheiten im Indenyl-Teil des Spektrums von (5c) sind somit (da die Pentahapto- und Dihapto-Liganden um die Metall-Ligand-Achse rotieren) eine Folge des chiralen Zentrums C^2 . Dieser Diastereotopieeffekt liefert zusätzliche Informationen über den Mechanismus der Konformationsumwandlung. So kann die Alternative zur Rotation um die Metall-Olefin-Achse - ein dissoziativer Mechanismus - ausgeschlossen werden, da dann die diastereotopen H^1 - und H^3 -Protonen äquivalent werden würden¹⁶⁴).

Die für die Komplexe (5) abgeleitete Vorstellung über bevorzugte Konformere und Konformationsumwandlungen erklärt auch zwanglos die 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der in der Literatur berichteten Ketenimmonium-Verbindungen $Cp(CO)_2M(R'_2C=NR'_2)$; ($M=Mo, W$): Während die $CC\text{-}h^2$ -Komplexe äquivalente C^2 - und nicht äquivalente N-Substituenten aufweisen, verhält es sich bei den entsprechenden $CN\text{-}h^2$ -Isomeren genau umgekehrt^{84,157}). Ein nicht rotierender Ketenimmonium-Ligand $R'_2C=NR'_2$ müßte jedoch für R' bzw. R'' jeweils zwei Signale aufweisen*.

* Ausgenommen ist die symmetrische Form, in der die $C=C$ -Achse um 90° um die Metall-Olefin-Verbindungsline aus der Seitenkante der quadratischen Pyramide gedreht ist. Diese Position ist jedoch sterisch ungünstig und stellt sicher nicht das stabilste Konformer dar.

1.5.4 Reaktionsmechanismus

Untersuchungen über den Reaktionsmechanismus der Bildung der Ketenimmonium-Komplexe (5) wurden nicht durchgeführt. Bemerkenswert ist, daß bei Temperaturen $\geq 0^{\circ}\text{C}$ die Indenyl-Verbindung (3f) ein Äquivalent CO unter Bildung von (5c) abspaltet, während aus dem Cyclopentadienyl-Analogen (3e) unter gleichen Bedingungen durch CO-Umlagerung (4b) entsteht.

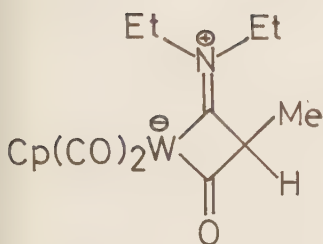


(3e,f)

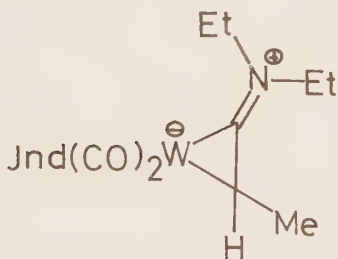
(3e)

$\approx 0^{\circ}\text{C}$

(3f)



(4b)



(5c)

Bereits früher wurde festgestellt, daß sich bei der Substitution von CO durch andere Liganden Indenyl-Carbonyl-Komplexe charakteristisch von entsprechenden Cyclopentadienyl-Komplexen unterscheiden¹⁷⁰⁻¹⁷³). In Analogie zu dem früher vorgeschlagenen Mechanismus bietet sich für die Bildung von (5c) aus (3f) folgender Mechanismus an:

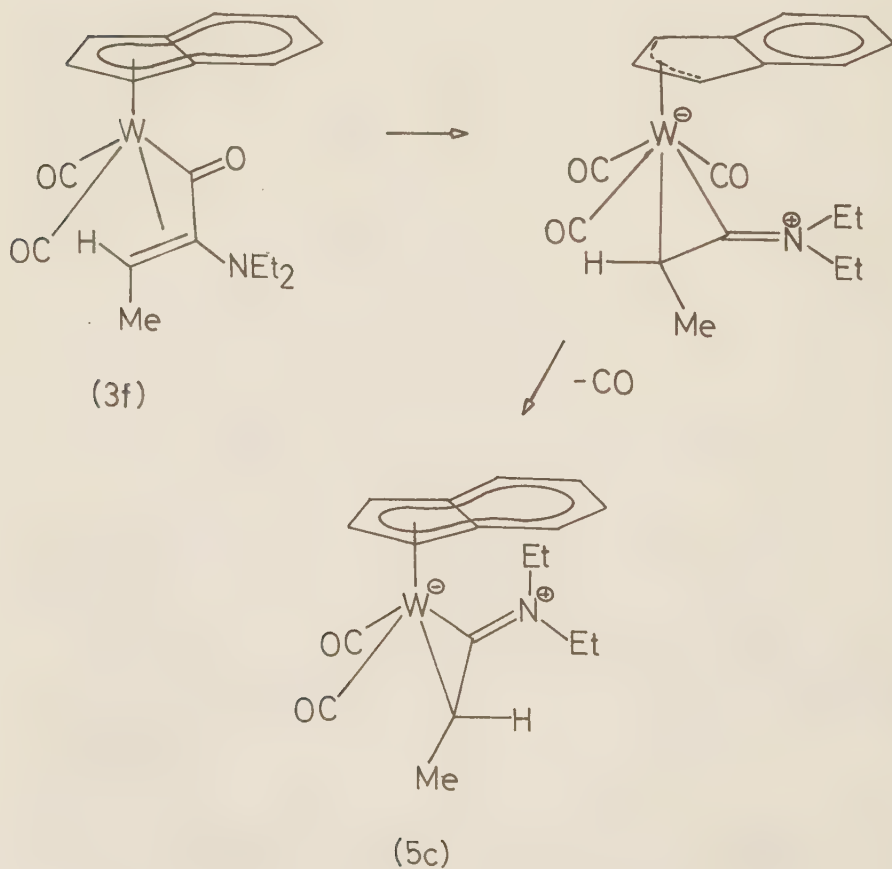
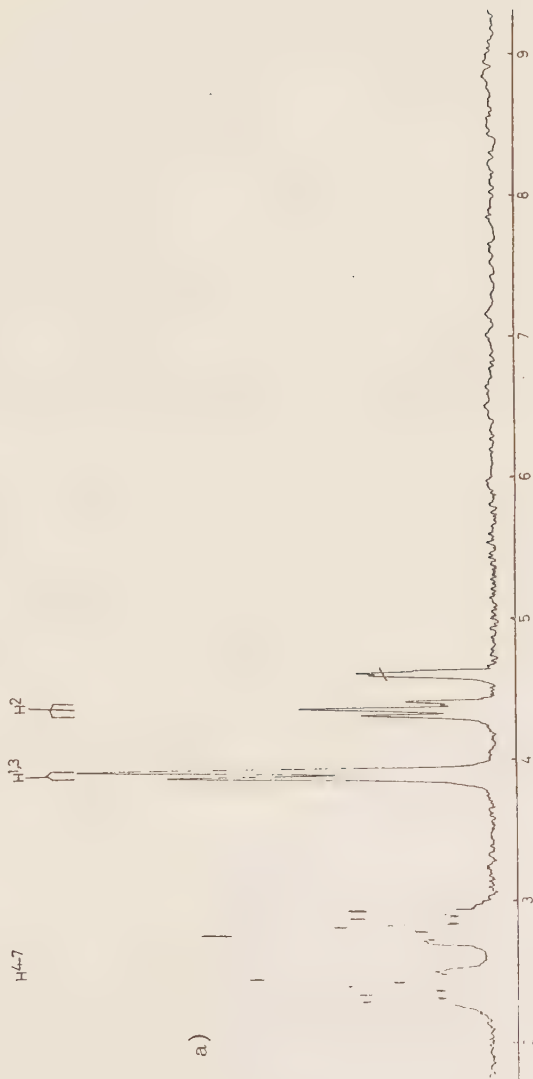


Abb. 3 ^1H -NMR-Spektren der Reaktion von (1f) mit (2c) in CD_2Cl_2 :

a) $T = -65^{\circ}\text{C}; (2c)$

b) $T = -30^{\circ}\text{C}; (3f)$

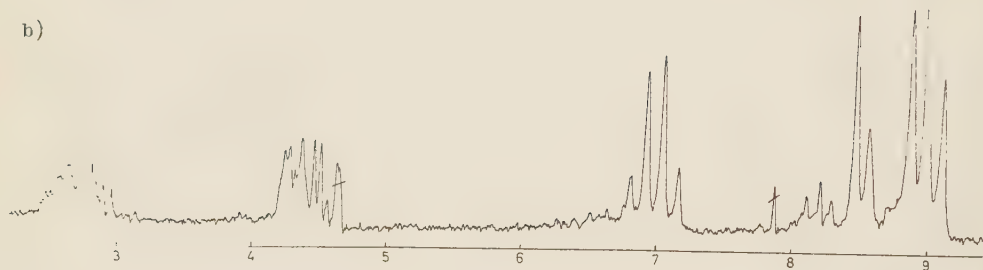
c) $T = +20^{\circ}\text{C}$; (5c)



H⁴⁻⁷



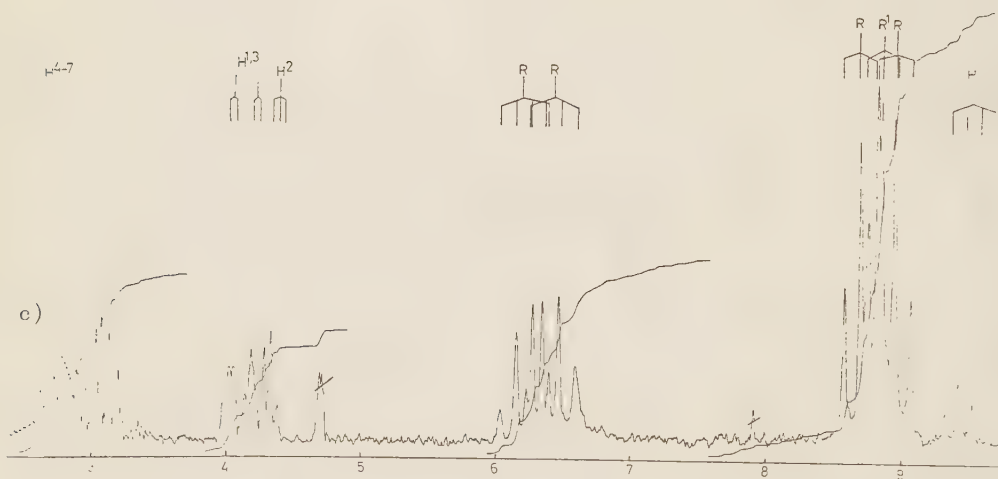
b)



H⁴⁻⁷



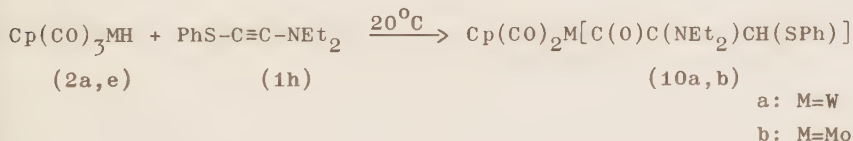
c)



Während in (3f) der Acryloyl-Rest als drei Elektronen-Donor fungiert, tragen die Acryloyl-Fragmente in der Zwischenstufe zwei Elektronen mehr zur Gesamtbilanz bei ($3e^-$ -Donor Ketenimmonium-Ligand und $2e^-$ -Donor $C\equiv O$). Dieser Elektronenüberschuß wird vom h^5 -Indenyl, das dadurch zum h^3 -Ligand wird, übernommen. Da hierbei die Resonanzenergie des Sechsrings erhalten bleibt, muß der Übergangszustand energetisch tiefer liegen als bei der entsprechenden Cp-Verbindung. (3e) schlägt somit einen anderen (energetisch günstigeren) Reaktionsweg ein, während andere h^3 -Acryloyl-Verbindungen erst bei deutlich höheren Temperaturen - möglicherweise nach einem anderen Mechanismus als bei (3f) - zu den entsprechenden Ketenimmonium-Verbindungen (5) decarbonylieren.

1.6 Reaktion von $Cp(CO)_3^{MH}$ mit $PhS-C\equiv C-NEt_2$

Die Umsetzungen werden, wie unter Abschn. (1.2) beschrieben, durchgeführt. Die gelben kristallinen 1:1-Addukte (10) sind wenig luftempfindlich, unter Stickstoff beständig und lösen sich gut in organischen Solventien



1.6.1 Struktur und dynamisches Verhalten

Die Verbindungen (10a,b) zeigen im Unterschied zu den anderen 1:1-Addukten (3) und (4) im Massenspektrum den Molekülpeak mit hoher Intensität. Osmometrische Molekulargewichtsbestimmungen für (10a) bestätigen den monomeren Charakter der Verbindungen. (10a,b)

Tab. 21

Charakteristische IR-Absorptionen (cm^{-1}) der Verbindungen

Komplex	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{O})^{\text{a)}$	$\nu(\text{C}=\text{C})(\text{Ph})^{\text{a)}$	$\nu(\text{C}^2=\text{C}^3)^{\text{a)}$
(10a)	1944(vs)	1852(vs)	1579(m)	1573(m)
(10b)	1953(vs)	1870(vs)	1597(m)	1582(m)

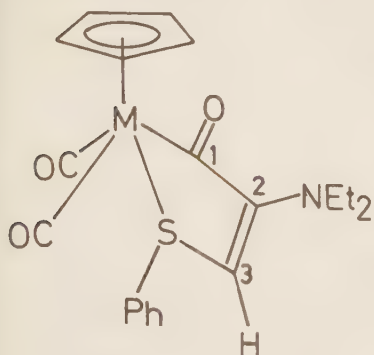
a) Versuchsweise Zuordnung

Tab. 22

 ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen (10a, b) (rel. int. TMS; in CDCl_3)

Komplex	T[$^{\circ}\text{C}$]	R ¹	C ³ -H	$\text{h}^5\text{-L}$	R
(10a)	+25	2.65s	4.53	4.68 br	6.75q(7.0)
(10a ₁)	-65	2.55s	4.20s	4.40s	8.88t(7.0)
(10a ₂)	-65	2.64s	4.58s	4.97s	6.82q(7)
(10b)	+25	2.67s	4.30s	4.84s	6.82q(7)
(10b ₁)	-65	2.55s	4.02s	4.55s	6.79q(7.0)
(10b ₂)	-65	2.63s	4.35s	5.10s	8.89t(7.0)
					6.80q(7.0)
					8.85t(7.0)

erweisen sich laut IR-Spektren (Tab.21) ebenso wie (3) und (4) als cis-Dicarbonyle, die Acyl-Schwingung ist jedoch auffällig bathochrom verschoben. Im gleichen Bereich zwischen 1600 und 1560cm^{-1} findet man zwei weitere Absorptionen, die den Valenzschwingungen des Aromaten und einer nicht koordinierten CC-Doppelbindung zugeordnet werden können. Die tiefe Lage des $\text{C}^3\text{-H}$ -Signals ($\tau=4.30\text{ppm}$) von (10b) im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (Tab.22) läßt auf eine nicht koordinierte C=C-Bindung schließen. Da zudem die N-Et-Gruppen magnetisch äquivalent sind, können die Strukturalternativen (3) und (4) zugunsten eines CS-h^2 -Chelatkomplexes ausgeschlossen werden.



(10)

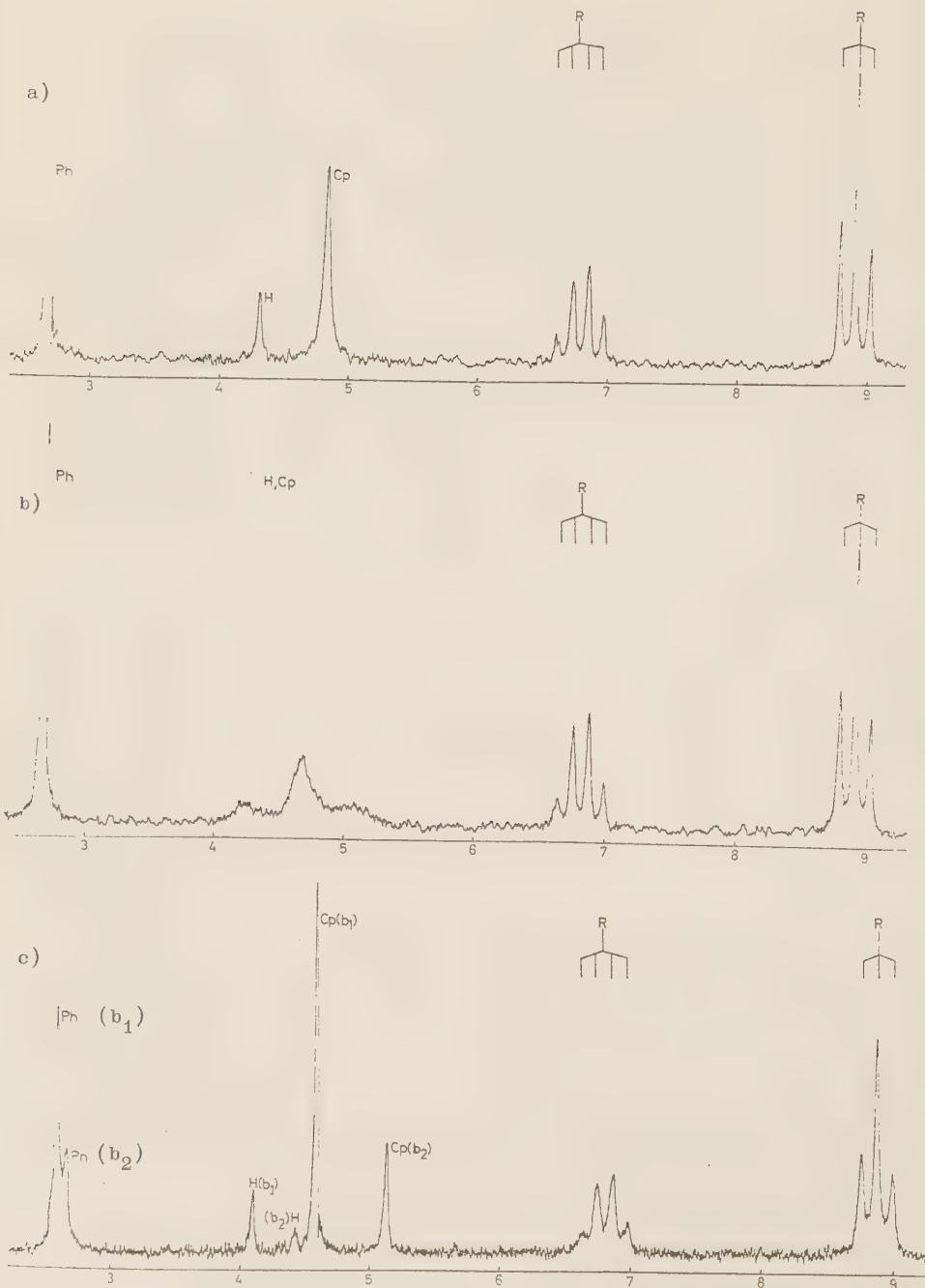
Die $^1\text{H-NMR-Spektren}$ beider Verbindungen (10a,b) sind stark temperaturabhängig. Kühlt man beispielsweise (10b) ab, so verbreitern sich die Cp- und $\text{C}^3\text{-H}$ -Singulets stark und spalten schließlich reversibel auf. Ebenso entstehen zwei Phenyl-Peaks, während bei den Et-Gruppen keine Veränderung auftritt. Das Verhältnis dieser beiden Tieftemperatur-Isomeren (10b_1)/(10b_2) beträgt 4:1.*

(10a) zeigt ein sehr ähnliches temperaturabhängiges Spektrum. Da jedoch die Koaleszenztemperatur ($\approx 25^\circ\text{C}$) höher liegt als bei (10b) ($\approx 5^\circ\text{C}$), findet man bei Raumtemperatur stark verbreiterte Signale für

* Ab -40°C verbreitern sich die Et-Multipletts stark, während die anderen Signale scharf bleiben. Denkbare Ursache hierfür ist eine mesomere Rotationshinderung (Enamin-Gruppierung).

Abb. 4 ^1H -NMR-Spektren von (10b) in CDCl_3

a) $T = \text{RT}$; b) $T \approx 0^\circ\text{C}$ c) $T = -30^\circ\text{C}$



C^3-H und Cp. Das Verhältnis $(10a_1)/(10a_2)$ beträgt ebenfalls 4:1. Für die Temperaturabhängigkeit der 1H -NMR-Spektren sind verschiedene dynamische Prozesse als Ursache möglich:

- a) Inversionsschwingung des fünfgliedrigen Metallocyclus.
Maximal vier Isomere können auftreten.
- b) Dissoziativer Mechanismus entsprechend der bekannten Racemisierung chiraler Sulfonium-Verbindungen¹⁷⁹⁾.
- c) Inversion der Schwefelpyramide der Sulfonium-Gruppierung unter Umhybridisierung von sp^3 nach sp^2 .

Aus der Literatur ist das Auftreten von syn- und anti-Isomeren und deren Umwandlung bei binären Komplexen des Typs



bekannt^{176,177,186)}, wobei jedoch auf den Mechanismus der Isomerisierung nicht eingegangen wird. Hingegen konnte für das System $Cl_2M(MeSCH_2CH_2SMe)$, ($M=Pd,Pt$) eine Inversion gemäß (c) nachgewiesen werden¹⁷⁸⁾.

1.7 Reaktion von $(HBpz_3)(CO)_3^WH$ und $Cp(CO)_3CrH$ mit $Me-C\equiv C-NEt_2$

(2d) reagiert mit (1f) in Diglyme unter Bildung einer gelben luftstabilen kristallinen Verbindung (11). Das IR-Spektrum (KBr) zeigt folgende charakteristische Absorptionen (in KBr): 2480(w) B-H; 1881(s), 1870(s), 1735(s), 1730(s), $C\equiv O$ und eine Bande bei 1550(m) cm^{-1} . Da in Lösung sofort Zersetzung eintritt, kann kein Strukturvorschlag mit Hilfe der NMR-Spektroskopie gemacht werden.

Die Umsetzung des stark oxidationsempfindlichen (2f) mit (1f) führt nur zu Zersetzungsprodukten.

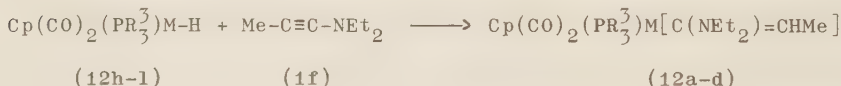
2 η^5 -Cyclopentadienyldicarbonylphosphithydride
 $(\eta^5-L)(CO)_2(PR_3^3)MH$ der VI.Nebengruppe

Die Reaktivität der Tricarbonylhydride verringert sich bei Substitution einer CO-Gruppe durch PR_3^3 ganz erheblich, so daß nur mehr die reaktivsten Inamine zur Umsetzung gebracht werden können. Da zudem der PR_3^3 -Ligand einen entscheidenden Einfluß auf die Stabilität und Art der Produkte ausübt, werden die Umsetzungen mit diesen Hydriden in einem gesonderten Kapitel abgehandelt.

2.1 η^1 -(1-Aminovinyl-)Komplexe $(\eta^5-L)(CO)_2(PR_3^3)M[C(NR_2)=CHR^1]$

2.1.1 Darstellung und Eigenschaften

Äquimolare Mengen des Hydrids und des Inamins (1f) werden bei Raumtemperatur in einem organischen Lösungsmittel vereinigt.



- a: $R^3=MeO$; $M=W$
 b: $R^3=PhO$; $M=W$
 c: $R^3=MeO$; $M=Mo$
 d: $R^3=EtO$; $M=Mo$

Alle Verbindungen spalten bei RT den PR_3^3 -Liganden mit unterschiedlicher Geschwindigkeit ab. Aus diesem Grunde lassen sich die Addukte (12b-d) nur spektroskopisch nachweisen. (12a) ist eine gelbe, kristalline Substanz, die auch in Pentan löslich ist. Die niedrigschmelzende Verbindung läßt sich bei $-78^\circ C$ für längere Zeit ohne

Tab. 22 Charakteristische IR-Absorptionen (cm^{-1}) der Verbindungen (12)

Komplex	Solvens	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$		$\nu(\text{C}=\text{C})$
(12a)	Cyclohexan	1934(s)	1855(vs)	1637(w)
(12b) a)	Et ₂ O	1920(s)	1830(vs)	1630(m)
(12c) a)	Et ₂ O	1920(s)	1850(vs)	1640(m)
(12d) a)	Et ₂ O	1920(s)	1850(vs)	1640(m)

a) Aufgenommen mit einem Perkin-Elmer 157 Natrium Chloride Spektrophotometer

Tab. 24 ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen (12) (rel.int., TMS, in $\text{C}^2\text{-H}$)

Komplex	Solvens	$\text{h}^5\text{-L}$	R	$\text{C}^2\text{-H}$	R ¹	R ³
(12a)	C ₆ D ₆	5.03 d(J(P,H)=1.5)	7.03q(7.0)	8.79t(7.0)	d(⁴ _J (P,H)1.5) q(³ _J (Me,H)6.5)	d(⁵ _J (P,H)2.0) d(³ _J (Me,H)6.5)
(12b)	C ₆ D ₆	5.20 d(J(P,H)1.5)	7.21q(7.0)	8.92t(7.0)	d(⁴ _J (P,H)1.5) q(³ _J (Me,H)6.5)	d(⁵ _J (P,H)1.5) d(³ _J (Me,H)6.5)
(12c)	C ₆ D ₆	5.48 d(J(P,H)4.0)	7.37q(7.0)	9.10t(7.0)	d(³ _J (Me,H)6.0)	d(J(P,H)11.0)

wesentliche Zersetzung aufbewahren.

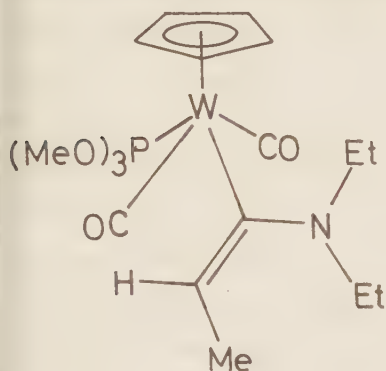
2.1.2 Struktur

(12a) zeigt im Massenspektrum die Molekülfragmente $\text{Cp}(\text{CO})_n\text{P}(\text{OMe})_3\text{W}[\text{C}(\text{NEt}_2)=\text{CHMe}]^+$ ($n=1,0$), sowie $\text{Cp}(\text{CO})_n\text{W}[\text{C}(\text{NEt}_2)=\text{CHMe}]^+$ ($n=2,1,0$), $\text{P}(\text{OMe})_3^+$ und $[\text{C}(\text{NEt}_2)=\text{CHMe}]^+$, wodurch die Zusammensetzung als 1:1-Addukt gesichert ist.

Aus dem Intensitätsverhältnis der $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Banden $1934(\text{s})$ und $1855(\text{vs})$ im IR-Spektrum (Tab.23) errechnet sich ein Winkel von 111° zwischen den beiden CO-Gruppen^{67,68}, der in guter Übereinstimmung mit dem röntgenographisch bestimmten Wert von 108.9° in trans- $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OMe})_3\text{JMo}$ steht¹⁸⁰. Eine schwache Bande bei 1637cm^{-1} kann schließlich einer CC-Doppelbindung zugeordnet werden. Sie liegt damit in dem für Enamine typischen Bereich von $1630\text{--}1660\text{cm}^{-1}$ ¹³²).

Die Struktur eines trans-Dicarbonyls für (12a) wird $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch (Tab.24) durch das Auftreten einer "through-space" $\text{J}(\text{}^3\text{P}\text{--}^1\text{H})$ -Kopplung (1.5 Hz), die für Komplexe der Art trans- $\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{PR}'_3)\text{MX}$ typisch ist^{181,182} bestätigt. Die chemischen Verschiebungen des vom Metall stammenden Protons ($\delta=4.12\text{ppm}$) und von $\text{R}^1=\text{Me}$ ($\delta=8.00\text{ppm}$) zeigen, daß beide Substituenten zu einer nicht koordinierten CC-Doppelbindung benachbart sind; zudem befinden sie sich - wie aus der Größe der Kopplungskonstante $\text{J}(\text{Me},\text{H})$ ersichtlich ist - am selben Kohlenstoff-Atom C^2 . Beide Signale sind nochmals durch Phosphor-Wasserstoff-Kopplungen aufgespalten. Dabei ist die über fünf Bindungen gehende Fernkopplung $^5\text{J}(\text{P},\text{Me}) = 2.0\text{ Hz}$ größer als die Kopplung $^4\text{J}(\text{P},\text{H})=1.5\text{ Hz}$ zwischen dem Phosphor-Atom und dem nur vier Bindungen entfernten C^2 -Proton. Ursache ist die starke Winkelabhängigkeit der Phosphor-Wasserstoff-Kopplungen: So sind beispielsweise in Vinylphosphinen die trans-Kopplungskonstan-

ten doppelt so groß wie die cis-Kopplungen¹⁸³⁾. Aus diesem Grunde und aus sterischen Betrachtungen kann für den C²-Wasserstoff cis-Stellung zum Metall angenommen werden*. Schließlich weist die



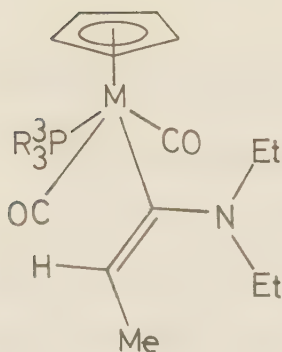
(12a)

Äquivalenz der Et-Gruppen darauf hin, daß freie Drehbarkeit der NR₂-Gruppe um die N-C¹-Achse vorliegt. Aufgrund der hohen Instabilität der restlichen Verbindungen (12b-d) lassen sich diese spektroskopisch nicht vollständig charakterisieren. Daher kann auch nichts über die Position des C²-Protons (Z- oder E-ständig) in (12c,d) ausgesagt werden.

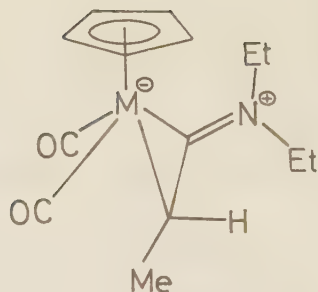
2.1.3 Chemische Eigenschaften

Die Verbindungen (12a-d) lassen sich thermisch in quantitativer Ausbeute in die CC-h² Ketenimmonium-Komplexe (5a,f) überführen. Entsprechend der Abstufung der Stabilität (12a) > (12b) > (12c) ≈ (12d) sind dazu unterschiedliche Reaktionsbedingungen erforderlich: Während (12a) sich bei 50-70°C nach ca. 16 h in C₆D₆ quantitativ umsetzt, ist die Abspaltung von Phosphit bei (12b) und (12c) bei Raumtemperatur nach ca. vier bzw. drei Stunden vollständig.

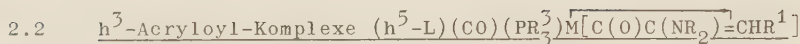
* Die zum Metall Z-ständige Me-Gruppe in L'(PMe₂Ph)₂Pt-C(CF₃)=C(CF₃)Me (L'=CO¹⁸⁴⁾; Cl¹⁸⁵) zeigt ein Absorptionssignal, das durch Phosphorkopplung lediglich verbreitert, nicht jedoch aufgespalten wird.



(12a-d)

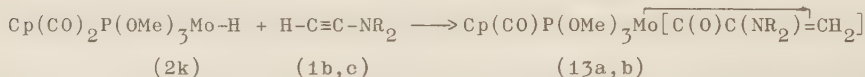


(5a,f)



2.2.1 Darstellung und Eigenschaften

Die Umsetzung von (2k) mit den Inaminen (1b,c), die am C^2 -Atom keinen Substituenten tragen ($\text{R}^1=\text{H}$), führt nicht wie mit (1f) ($\text{R}^1=\text{Me}$) zu Aminovinyl-, sondern in quantitativer Ausbeute zu h^3 -Acryloylverbindungen (13a,b)



a: $\text{R}=\text{Et}$

b: $2\text{R}=(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$

Die gelben, kristallinen Addukte sind wesentlich beständiger als die entsprechenden h^1 -Verbindungen (12). So verläuft die Phosphit-Abspaltung bei Raumtemperatur unter Inertgas nur langsam; Luftwirkung führt hingegen zu rascher Zersetzung. Die Löslichkeit der Verbindungen (13a,b) in organischen Lösungsmitteln ist gut, jedoch deutlich geringer als die der h^1 -Komplexe (12).

2.2.2 Struktur

Im Massenspektrum von (13a) findet man als höchstes Ion $\text{Cp}(\text{CO})\text{P}(\text{OMe})_3\text{Mo}[\text{C}(\text{NEt}_2)=\text{CH}_2]^+$. Daraus und aus dem Auftreten von $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}[\text{C}(\text{NEt}_2)=\text{CH}_2]^+$ ergibt sich die Zusammensetzung des Komplexes als 1:1-Addukt.

Charakteristische Banden in den IR-Spektren (Tab.25) treten bei $\approx 1860\text{cm}^{-1}$ ($\nu(\text{C}\equiv\text{O})$) und 1640cm^{-1} ($\nu(\text{C}=\text{O})$) auf. (13a) zeigt darüber hinaus bei 1493cm^{-1} eine Bande, die einer koordinierten CC-Doppelbindung zuzuordnen ist. In (13b) tritt hingegen diese Bande - ebenso wie bei den bereits beschriebenen h^3 -Acryloyl-Komplexen (3c,o) mit $2\text{R}=(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ und $\text{R}^1=\text{H}$ - nicht auf.

Die durch die IR-Spektren favorisierte h^3 -Acryloyl-Struktur findet ihre Bestätigung in der Äquivalenz der NR-Gruppen im ^1H -NMR-Spektrum (Tab. 26). Weiterhin findet man jeweils ein Signal für die Cp- und die $\text{P}(\text{OMe})_3$ -Gruppe, woraus geschlossen werden kann, daß nur eines von zwei möglichen Isomeren vorliegt. Sterische und mechanistische (vgl.2.3) Überlegungen machen es wahrscheinlich, daß $\text{C}\equiv\text{O}$ und $\text{C}=\text{O}$ bzw. $(\text{MeO})_3\text{P}$ und $\text{CH}_2=\text{C}'$ transständig sind.

Für die C^3H_2 -Protonen findet man Absorptionssignale in einem Bereich, der für eine Metallkoordination des olefinischen Fragments spricht. Offensichtlich durch Phosphor-Wasserstoff-Kopplungen bedingt, ist dabei das Aufspaltungsmuster komplizierter als das der entsprechenden Dicarbonyl-Verbindungen (13n,o).

(13a) weist neben einem Triplett ($J=2.5$ Hz) bei $\tau=6.67\text{ppm}$, das die Intensität eines Protons besitzt, noch zwei Dubletts ($J=2.5$ Hz) bei 7.39 bzw. 7.56ppm, die zusammen die Intensität Eins zeigen, auf. Bei Lösungsmittelvariation und durch Vergleich mit (13b) ist zu erkennen, daß die Dubletts Bestandteil eines Dubletts mit $J=10.0$ Hz sind.

Tab. 25 Charakteristische IR-Absorptionen (cm^{-1}) der Verbindungen (13) (in CH_2Cl_2)

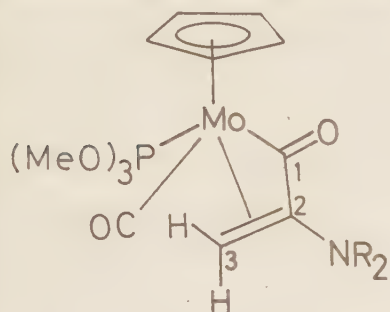
Komplex	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$
(13a)	1852(vs)	1638(m)	1493(m) a)
(13b)	1871(vs)	1642(m)	

a) Nicht identifiziert

Tab. 26 ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen (13) (rel.int.-TMS, in $\hat{\text{C}}$)

Komplex	Solvens	$\text{h}^5\text{-L}$	R	$\text{C}^3\text{-H}$	R^1	R^3		
(13a)	CDCl_3	4.92s	6.86q(7)br	8.87t(7.0)	6.67t(2.5)	7.39d(2.5)	7.56d(2.5)	6.37d(11.5)
(13b)	CDCl_3	4.95s	6.30q(5.0)	7.1m;br	6.67t(2.0)	7.28d(2.0)	7.45d(2.0)	6.35d(11.5)

Eine mögliche Interpretation dieser Befunde ist, daß die beiden geminalen Protonen C^3H_2 , die sich in voneinander verschiedener chemischer Umgebung befinden, unterschiedliche Kopplungskonstan-

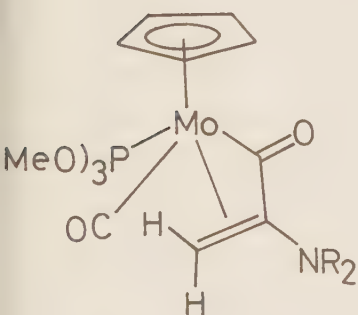


(13)

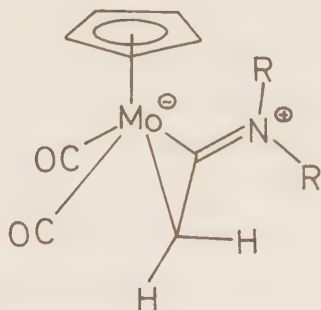
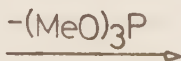
ten $J(P,H)$ besitzen. Darum be-
dingt das eine der beiden Proto-
nen ein Dublett mit $J(P,H)=10.0$ Hz,
das zu Dubletts mit $J(H,H)=2.5$ Hz
aufgespalten ist. Das Tripletts des
zweiten Protons wäre folglich als
Dublett von Dubletts mit $J(P,H)\approx$
 $J(H,H)=2.5$ Hz anzusehen.

2.2.3 Chemische Eigenschaften

Die Thermolyse von (13a,b) ($70-80^\circ C$, 30 min, in Cyclohexan)
liefert quantitativ die $CC-h^2$ -Ketenimmonium-Komplexe (15d,e):



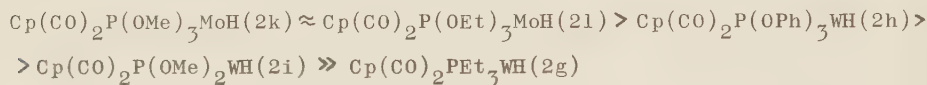
(13a,b)



(5d,e)

2.3 Reaktionsmechanismus

Die Reaktivität der Cyclopentadienyldicarbonylphosphit-hydride (2g-1) gegenüber Inaminen ist im Vergleich zu den entsprechenden Tricarbonylhydriden deutlich herabgesetzt. Die Reaktionszeiten variieren von wenigen Minuten bis zu einigen Stunden. Die Art des Hydrids (d.h. R^3 und M) spielt dabei eine wesentliche Rolle. Man findet folgende Reaktivitätsabstufungen:

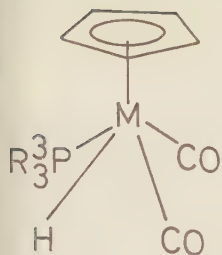


Daraus kann geschlossen werden, daß ein polarer Anteil an der M-H-Bindung im Sinne von $M(\delta^-)-H(\delta^+)$ die Reaktion begünstigt. Damit verbunden ist die Notwendigkeit eines stark polaren Charakters des Inamins. Tatsächlich lassen sich nur die reaktivsten Inamine wie (1b,c,f) zur Umsetzung bringen; (1k) ($R^1=EtO_2C$) hingegen zeigt weder mit (2i) noch mit (2k) Reaktion.

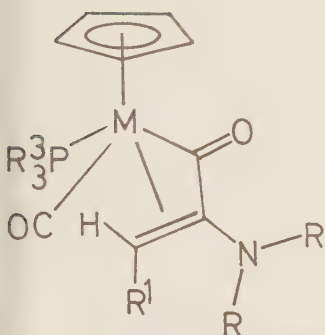
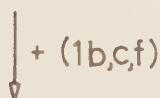
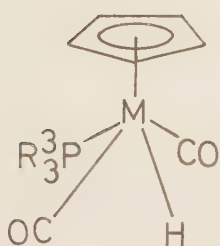
Die bei der Insertion primär entstehenden h^1 -Aminovinyl-Komplexe (12) sind für $R^1=Me$ hinreichend stabil, so daß sie spektroskopisch nachgewiesen oder sogar isoliert werden können. Alle h^1 -Produkte sind trans-Dicarbonyle; die sterisch anspruchsvollen Liganden PR_3^3 und h^1 -Vinyl sind somit so weit wie möglich voneinander entfernt.

Wie aus einer Reihe von Publikationen¹⁸⁷⁻¹⁹¹⁾ bekannt ist, treten Hydride des Typs $(\tilde{N}-C_5H_5)M(CO)(L)H$ als cis-trans-Isomere auf, wobei das cis-Isomer überwiegt. Beide Isomere stehen miteinander im Gleichgewicht; die Isomerisierungsgeschwindigkeit ist hier so groß, daß bei Raumtemperatur nur mehr das gemittelte NMR-Spektrum auftritt.

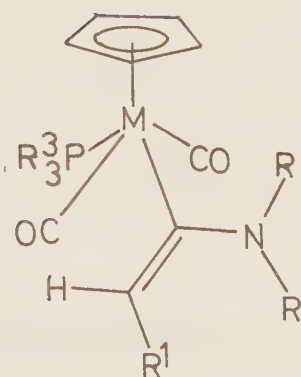
Für den Insertionsmechanismus bedeutet dies, daß wahrscheinlich nur



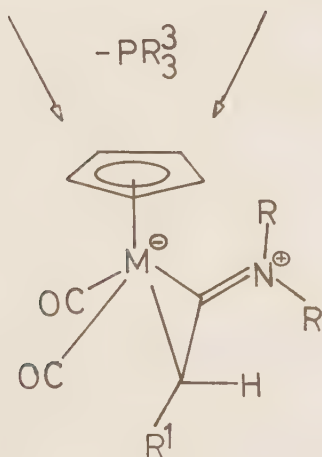
(2g-l)



(13)



(12)

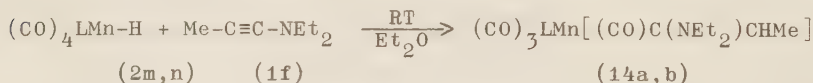


(5)

das trans-Hydrid (das im Laufe der Umsetzung ständig aus dem cis-Isomeren nachgebildet wird) reagiert: Molekülmodelle zeigen, daß eine cis- h^1 -Vinyl-Verbindung sterisch sehr ungünstig ist. Zudem nimmt die erforderliche Energiebarriere für die cis-trans-Umwandlung, die sich daraufhin anschließen müßte, mit zunehmender Größe von R' in Komplexen des Typs $Cp(CO)_2PR_3^1MR'$ stark zu^{187,189}). Das h^1 -Insertionsprodukt (12) ($R^1=Me$) geht eine Zerfallsreaktion zu (5), nicht jedoch eine CO-Umlagerung zu (13) ein. Da die Stabilität von h^3 -Acryloyl-Verbindungen durch C^3 -Me-Substituenten und PR_3 -Liganden vermindert wird (vgl.1.3.5.1), erscheint es plausibel, daß keine Umlagerung zu (13) eintritt. Hingegen führt die Reaktion für $R^1=H$ und $M=Mo$ zu (13), wobei (12) als Zwischenprodukt angenommen werden kann.

3 Reaktionen von Metallocarbonylhhydriden anderer Nebengruppen

Von den eingesetzten Hydriden $(CO)_5MnH$ (2m), $(CO)_4(PPh_3)MnH$ (2n) und $(CO)(PPh_3)_3RhH$ (2o) ist bekannt, daß sie mit Akzeptorsubstituierten Acetylenen Additionsreaktionen eingehen^{12,25,27,32,34}). Mit Inaminen hingegen reagieren nur (2m) und (2n):



a: L=CO

b: L=PPh₃

(14a) ist eine wachsartige, schwach rötlich gefärbte Substanz mit niedrigem Schmelzpunkt, während (14b) gelbe Kristalle bildet.

3.1 Struktur

Das Massenspektrum von (14a) ist leicht interpretierbar:

Man findet den Molekülpeak und Signale, die auf den sukzessiven Verlust von fünf CO-Gruppen hinweisen. Ein Peak, der der Masse von MnNEt_2 entspricht, deutet an, daß diese Gruppierung in (14a) vorliegen kann. Daneben findet man noch das Ion des protonierten Inamins und dessen Bruchstücke. Das Spektrum von (14b) hingegen ist sehr linienreich und dadurch unübersichtlich. Das Molekulation wird nicht gefunden, dafür tritt das um PPh_3 ärmere Bruchstück in hoher Intensität auf.

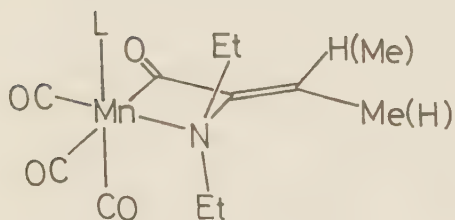
Osmometrische Molekulargewichtsbestimmungen bestätigen den monomeren Bau von (14a); die zeitabhängigen Werte für (14b) weisen darauf hin, daß (14b) sich in Lösung zersetzt.

Die IR-Spektren (Tab.27) geben (14a) als cis-Tetra-, (14b) als facial-Tricarbonyl-Komplex zu erkennen. Die Bandenlage der Valenzschwingungen der fünften bzw. vierten CO-Gruppe spricht für deren Acyl-Charakter. Eine weitere Absorption mittlerer Intensität bei 1576 bzw. 1550cm^{-1} könnte mit einer unkoordinierten CC-Doppelbindung oder einer Aminocarben-Teilstruktur erklärt werden. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie erbringt keinen Aufschluß über die Struktur, da wegen starker Signalverbreiterung, die möglicherweise durch paramagnetische Zersetzungsprodukte verursacht wird, eine Zuordnung nicht möglich ist.

Tab.27 Charakteristische IR-Absorptionen (cm^{-1}) der Verbindungen (14) (in CH_2Cl_2)

Komplex	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$				$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$
(14a)	2056(s)	1985(vs)	1962(vs)	1942(vs)	1670(m)	1576(m)
(14b)	1993(vs)	1920(vs)	1894(vs)		1638(m)	1550(m)

Neben den hier diskutierten spektroskopischen Daten kann die



(M) (L=CO, PPh₃)

ausschließliche Bildung des viergliedrigen Metallocyclus

$(\text{CO})_4\text{Mn}[(\text{CO})\text{C}(\text{NMe}_2)=\text{CMe}_2]$

(vgl. 1.1.4.2) aus $[(\text{CO})_5\text{Mn}]^-$

und Chlorenaminen⁸⁴⁾ als Ar-

gument für den Strukturvor-

schlag (M) gewertet werden.

Prinzipiell kann jedoch eine

alternative cyclische Acyl-

Aminocarben-Struktur im Sinne

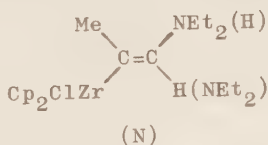
von (J) nicht ausgeschlossen

werden.

III Reaktionen von Bis-(h⁵-cyclopentadienyl-)hydriden

Das σ -basische Bis-(h⁵-cyclopentadienylhydrid)Cp₂WH₂ (2p), das sich an elektronenarme Acetylene wie Acetylendicarbonsäure-ester³³⁾ und Perfluorbutin⁵¹⁾ leicht addiert, zeigt mit den In-aminen (1f,k) keinerlei Reaktion. Hingegen bildet das Schwartzsche Reagens Cp₂ClZrH (2q) mit (1f) eine gelblichweiße Festsub- stanz (15), die sich laut Massenspektrum als 1:1-Additionsver- bindung darstellt. Im bandenarmen IR-Spektrum findet sich keine charakteristische Absorption, die zur Strukturermittlung von Nutzen sein könnte. Das ¹H-NMR-Spektrum (Tab.28) weist äquiva- lente NEt-Gruppen bei relativ hohem Feld auf. Aus J(Me,H)=1.8 Hz folgt, daß der Wasserstoff und die Methyl-Gruppe sich nicht am gleichen C-Atom befinden. Die Größe dieser Kopplungskonstanten

legt eine E-Position des Wasserstoffs zur Me-Gruppe an der Doppelbindung nahe⁴⁹). Zusätzliche Peaks für die Cp- und Methyl-Gruppe deuten auf die Anwesenheit von Isomeren hin. Dies steht im Einklang mit dem Befund, daß Insertionsprodukte von Acetylenen und Cp_2ClZrH oftmals als Isomerengemische anfallen^{29,49}). Zusätzlich können die Spektren noch durch das Auftreten von Konformeren kompliziert werden^{29,51}). Als Struktur von (15) wird ein β -metalliertes Enamin (N) vorgeschlagen, das als Isomerengemisch vorliegt:



Tab.28 ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung (15) (rel.int.TMS, in C_6D_6)

$\text{h}^5\text{-L}$	R		$\text{C}^2\text{-H}$	R^1
3.88s	7.25q(7.5)	9.03t(7.5)	3.85q(1.8)	8.17d(1.8)
4.22s				8.38s

C Reaktionen von Übergangsmetallalkylen

I Literaturübersicht

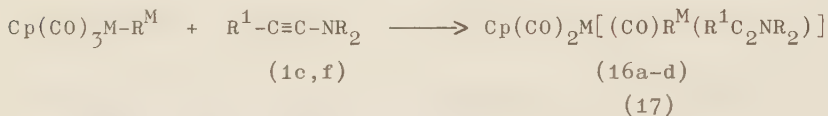
Alkylmetallverbindungen des Typs $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MR}'$, ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$; $\text{R}'=\text{Me}$, CH_2Ph ; CF_3) reagieren mit Acetylenen thermisch oder photochemisch unter Bildung von σ -gebundenen Vinylketon-Chelatkomplexen*, in denen die Keto-Gruppe über das Sauerstoff-Atom an das Metall koordiniert ist^{96,174,175,192}). Mit Inaminen wurden bis jetzt ledig-

* Spektroskopische Daten siehe Anhang, Tab.3

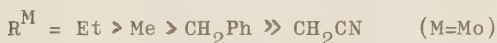
lich Insertionen in die Metall-Carbenkohlenstoff-Bindung durchgeführt, wobei die Reaktionen unter hoher Stereoselektivität verlaufen¹⁹³⁻¹⁹⁶).

II Allgemeine Darstellung und Verbindungstypen

Von den eingesetzten Metallalkylverbindungen reagiert $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeMe}$ mit (1f) bei 50°C während 14 Tagen in THF nicht merklich, ebenso die Wolframalkyle $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{WR}^{\text{M}}$, ($\text{R}^{\text{M}}=\text{Me}, \text{CH}_2\text{Ph}$). $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{WEt}$ hingegen bildet im Verlauf von vier Tagen mit (1f) in DMF bei 50°C geringe Mengen eines 1:1-Adduktes (16a). Wesentlich leichter erfolgt die Umsetzung der Molybdänalkyle $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoR}^{\text{M}}$ ($\text{R}^{\text{M}}=\text{Me}, \text{Et}, \text{CH}_2\text{Ph}$) mit (1f) zu (16b-d).



Wie eine qualitative Kinetik zeigt, ist die Reaktionsgeschwindigkeit stark von R^{M} , M und dem Lösungsmittel abhängig:



Eine 1:1-Additionsverbindung (17) mit von (16) verschiedener Struktur resultiert aus der Reaktion von $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoMe}$ mit (1c).

Tab.29 1:1-Addukte aus $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MR}^{\text{M}}$ und (1c,f)

Komplex	R^1	R	R^{M}	M
(16a)	Me	Et	Et	W
(16b)	Me	Et	Me	Mo
(16c)	Me	Et	Et	Mo
(16d)	Me	Et	CH_2Ph	Mo
(17)	H	$2\text{R}=(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$	Me	Mo

1 Reaktionen von $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MR}^{\text{M}}$ mit $\text{Me-C}\equiv\text{C-NEt}_2$

Die Zusammensetzung der Komplexe (16a-d) als 1:1-Additionsverbindungen ergibt sich aus der osmometrischen Molekulargewichtsbestimmung, der Sauerstoff-Analyse und dem Auftreten des Moleküls bei allen Verbindungen. Ferner zeigt das Massenspektrum neben der schrittweisen Abspaltung von drei CO-Gruppen aus dem Molekül einen einzelnen Peak hoher Intensität, dessen Masse um zehn Einheiten höher ist als die Summe der Massen des Inamins und des Alkyl-Restes R^{M} . (16) ist laut IR-Spektrum (Tab.30) eine cis-Dicarbonyl-Acyl-Verbindung. Eine weitere auffällige Bande ($1560\text{-}1565\text{cm}^{-1}$) mittlerer Intensität liegt im Bereich unkoordinierter CC- oder CN-Doppelbindungen.

Charakteristisch für die $^1\text{H-NMR-Spektren}$ (Tab.31) der Komplexe (16a-d) ist die temperaturunabhängige Nichtäquivalenz der Stickstoff-Substituenten R sowie die tiefe Lage der Resonanzen der R^1 und R^{M} -Gruppen, die darauf hindeutet, daß R^1 und R^{M} zu einem ungesättigten System benachbart sind. Erwähnenswert ist weiterhin das komplexe Aufspaltungsmuster der CH_2 -Protonen von R^{M} in (16c) ($\text{R}^{\text{M}} = \text{Et}$), nicht jedoch in (16d) ($\text{R}^{\text{M}} = \text{CH}_2\text{Ph}$). Da (16c) im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ keine Signale aufweist, die auf Isomere hinweisen, muß die Aufspaltung durch einen Diastereotopieeffekt bedingt sein. Damit übereinstimmend erscheint im $^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (Tab.32) nur ein Signal für die CH_2 -Gruppe von R^{M} .

Tab. 30

Charakteristische IR-Absorptionen (cm^{-1}) der Verbindungen (16) und (17) (in CH_2Cl_2)

Komplex	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$
(16a)	1940(vs)	1850(vs)	1624(m)
(16b)	1950(vs)	1863(vs)	1617(m)
(16c)	1949(vs)	1861(vs)	1623(m)
(16d)	1947(vs)	1862(vs)	1617(m)
(17)	1945(vs)	1846(vs)	1547(vs) ^a 1485(vw) ^a

a) Zuordnung versuchsweise

Tab. 31

^1H -NMR-Spektren der Verbindungen (16) und (17) (rel.int.TMS; in C_6D_6 , CDCl_3)

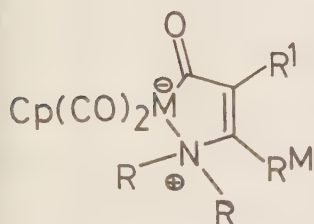
Komplex	δ	R	δ	δ
(16a)	4.63s	6.13q(7.0)	8.60t(7.0)	8.37s
(16b)	4.66s	6.30q(7.0)	8.78t(7.0)	8.97t(7.0)
(16c)	4.73s	5.97q(7.0)	8.57t(7.0)	8.45s
(16d)	4.80s	6.27q(7.0)	8.72t(7.0)	8.25s
(17)	4.68s	6.00q(7.0)	8.58t(7.0)	8.45s
		6.30q(7.0)	8.77t(7.0)	9.97t(7.0)
		6.03q(7.0)	8.60t(7.0)	2.78s
		6.62q(7.0)	8.85t(7.0)	6.52s
		6.36s, br	3.72q(1.1)	7.18d(1.1)

Tab.32 ^{13}C -NMR-Spektrum von (16c)

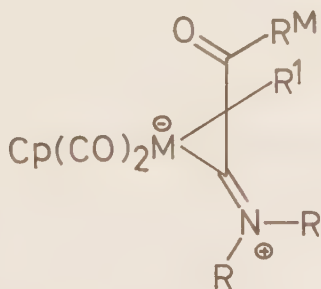
δ [ppm] ^{a)}	Zuordnung
245.2	$\left. \begin{array}{l} 2 \text{ C}\equiv\text{O} \\ 1 \text{ C}=\text{O} \text{ und ein} \\ \text{C-Atom des ursprünglichen Acetylens} \end{array} \right\}$
235.9	
235.1	
208.0	
92.3	Cp
53.1	N- $\underline{\text{CH}}_2$
49.5	N- $\underline{\text{CH}}_2$
31.2	$\underline{\text{CH}}_2(\text{R}^{\text{M}})$
27.8	C-Atom des ursprünglichen Acetylens
24.9	$\underline{\text{CH}}_3(\text{R}^1)$
13.6	N $\underline{\text{CH}}_2$ - $\underline{\text{CH}}_3$
13.5	N $\underline{\text{CH}}_2$ - $\underline{\text{CH}}_3$
9.7	$\underline{\text{CH}}_3(\text{R}^{\text{M}})$

a) Rel.TMS in CDCl_3

Von den möglichen Strukturen lassen sich die zu (A), (E), (G) und (J) analogen Strukturtypen zugunsten der Isomeren (O) und (P) ausschließen:

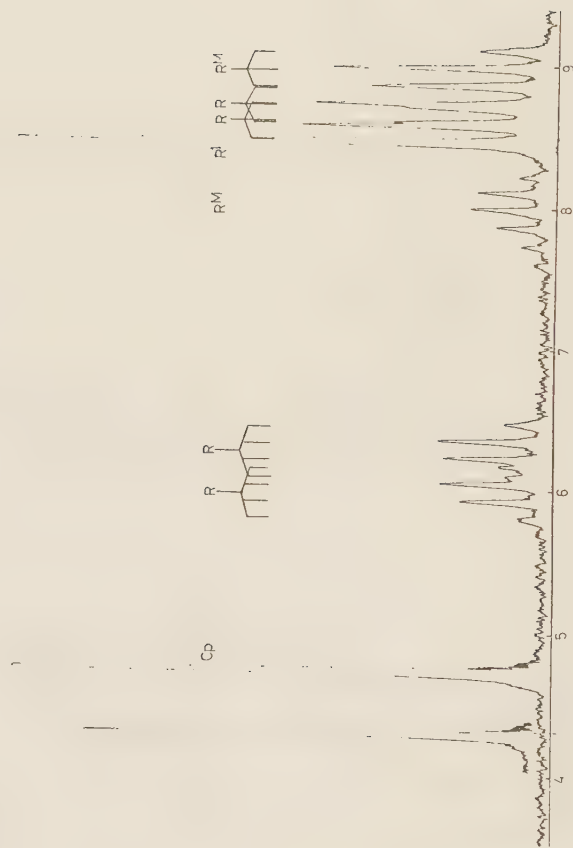


(O)



(P)

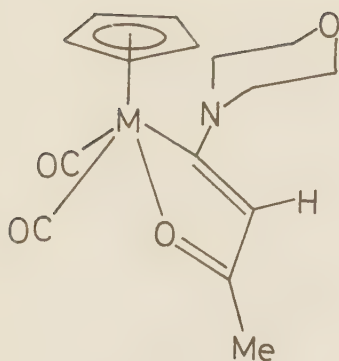
Abb. 5 ^1H -NMR-Spektrum von (16c) in CDCl_3



Das ^{13}C -NMR-Spektrum (Tab.32) von (16c) läßt sich schlecht mit Struktur (O) in Einklang bringen, da im charakteristischen Bereich zwischen 100 und 180ppm kein Signal für olefinische Kohlenstoffatome erscheint. Liegt die Alternative (P) in (16) vor, muß das Massenspektrum so interpretiert werden, daß statt drei CO- nur zwei CO-Gruppen und ein Äthylen-Molekül (aus der NR_2 -Gruppe) vom Molekülion abgespalten werden. Auffällig sind die für Keto-Gruppen relativ tiefe Lage der $\nu(\text{C=O})$ -Schwingung und die beträchtliche Abweichung des δ -Wertes von C^2 im Vergleich zum entsprechenden Signal des zu (P) strukturverwandten Komplexes (4f) (s.Tab.20).

2 Reaktion von $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoMe}$ mit $\text{H-C}\equiv\text{C-N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$

$\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoMe}$ reagiert mit (1c) in THF rasch bei 60°C unter Bildung von (17). Das Produkt weist im Vergleich zu den Verbindungen (16) charakteristische spektroskopische Unterschiede auf. Aus dem Molekülion, dessen Peak relativ hohe Intensität besitzt, erfolgt die zweimalige Abspaltung von CO, woraus geschlossen werden kann, daß die dritte CO-Gruppe keine Metall-Acyl-Gruppe sein kann. Das IR-Spektrum (Tab.30) von (17) ist das eines cis-Dicarbonyl-Komplexes. Die tiefe Lage der Acyl-Valenzschwingung deutet auf eine Metall-Koordination über den Sauerstoff hin. Gesichert wird diese Chelat-Struktur durch das ^1H -NMR-Spektrum: Man findet bei $\tau = 3.72\text{ppm}$ das Signal eines olefinischen Protons, das durch die Methyl-Gruppe ($=\text{R}^{\text{M}}$) zu einem Quartett aufgespalten ist. Die Kopplungskonstante $J(\text{Me},\text{H})=1.1\text{ Hz}$, die ebenfalls dem Signal der Me-Gruppe entnommen werden kann, ist typisch für eine allylische Anordnung $\text{H-C}=\text{C-Me}$:



(17)

In (17) ist die Elektronendichte am Stickstoff-Atom soweit verringert, daß die chemische Verschiebung der NCH₂-Protonen mit der der OCH₂-Protonen übereinstimmt; wahrscheinliche Ursache ist eine mesomere Rotationshinderung um die C-N-Bindung.

Tab. 1 Spektroskopische Vergleichsdaten von h^3 -Acryloyl-Komplexen

Verbindung	$\nu(C=O)$ [cm^{-1}]	$\nu(C=C)$ [cm^{-1}]	Solvens	$\tilde{\nu}(H-C=)/(J/Hz)$	$\delta(^{13}C=)$	Solvens	Lit.
$(CO)_3Co[\overline{C(O)CH=CH_2}]$	1845		Et ₂ O				69
$(CO)_3Co[\overline{C(O)CH=CHMe}]$	1843		Et ₂ O				70
$(CO)_2(PPh_3)Co[\overline{C(O)CH=CH_2}]$	1799	1475	CCl ₄				69
$(CO)_3Fe[\overline{C(O)C(CO_2Me)=CHCO_2Me}]^-$	1740- 1710			6.33;	18-54 6.43(4.6); 7.60(4.6)	CD ₂ Cl ₂	72
$(CO)_3Fe[\overline{C(O)C(CO_2Me)=CH_2}]^-$				7.57; 8.09		CD ₂ Cl ₂	72
$(CO)_3Fe[\overline{C(O)C(COMe)=CH_2}]^-$				7.50; 8.07		CD ₂ Cl ₂	72
$(CO)_3Fe[\overline{C(O)CH=CHCO_2Me}]^-$						CD ₂ Cl ₂	72

Tab. 2 Relation zwischen $\tilde{\nu}(\text{M}-\underline{\text{H}})$ der Metallhydride (2a-q) und deren Reaktivität gegenüber Diäthylaminopropin-(1), (1f)

Metallhydrid	$\tilde{\nu}(\text{M}-\underline{\text{H}})$ [ppm]	Lit.	Reaktion mit (1f)
(12d) HBpz ₃ (CO) ₃ WH	12.5	106	+
(12f) Cp(CO) ₃ CrH	15.46	124	+
(12e) Cp(CO) ₃ MoH	15.52	124	+
(12c) Ind(CO) ₃ WH	16.47	a)	+
(12k) Cp(CO) ₂ P(OMe) ₃ MoH	16.74	108	+
(12l) Cp(CO) ₂ P(OEt) ₃ MoH			+
(12n) (CO) ₄ PPh ₃ MnH	16.94	126	+
(12b) MeCp(CO) ₃ WH	17.12	a)	+
(12a) Cp(CO) ₃ WH	17.33	124	+
(12m) (CO) ₅ MnH	17.5	125	+
(12h) Cp(CO) ₂ P(OPh) ₃ WH	17.70	108	+
(12i) Cp(CO) ₂ P(OMe) ₃ WH	17.85	127	+
(12g) Cp(CO) ₂ PEt ₃ WH	18.13	b)	-
(12o) (CO)(PPh ₃) ₃ RhH	19.9	128	-
(12p) Cp ₂ WH ₂	22.2	113	-
(12q) Cp ₂ ClZrH	? (polymer)	114	+

a) Beschreibung s. experimenteller Teil

b) korrigierter Wert; Lit.¹⁰⁹: $\tilde{\nu}(\text{M}-\underline{\text{H}}) = 17.7$ ppm (e-TMS)

Tab. 3 Spektroskopische Vergleichsdaten von Chelat-Komplexen mit O-koordinierter Keto-Gruppe

Verbindung	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$ [cm ⁻¹]	$\nu(\text{C}=\text{C})$ [cm ⁻¹]	Solvens	$\chi(\text{H}-\text{C}^2)$	$\chi(\text{Cp})$	Solvens	Lit.
$\text{Cp}(\text{CO})_2\overline{\text{Mo}-\text{C}(\text{Me})=\text{CH}-\text{C}(\text{OMe})=0}$	1960	1860	1550	CHCl_3	3.92	4.72	CDCl_3	95
$\text{Cp}(\text{CO})_2\overline{\text{Mo}-\text{C}(\text{Me})=\text{C}(\text{Me})-\text{C}(\text{Me})=0}$	1970(s)	1878(s)		Hexan				96
$\text{Cp}(\text{CO})_2\overline{\text{Mo}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{Me})=0}$	1980(s);	1905(s)	1488	Pentan	2.80	4.41		174, 175
$\text{Cp}(\text{CO})_2\overline{\text{W}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{Me})=0}$	1972(s)	1897(s)	1470	Pentan	2.80	4.30	$\text{D}_6\text{-Aceton}$	174, 175
$\text{Cp}(\text{CO})_2\overline{\text{W}-\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})=\text{CH}-\text{C}(\text{OMe})=0}$	2037(s); 1960(s); 1946(s)			CH_2Cl_2	0.52	4.39	CDCl_3	53
$(\text{CO})_5\overline{\text{Mn}-\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})=\text{CH}-\text{C}(\text{OMe})=0}$	2092(m); 2007(s); 2002(s); 1959(s)	1591(s)	1543(m)		3.45			25

Tab. 4 Spektroskopische Daten von Komplexen des Typs $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MR}]\text{X}$ und $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MX}]$

Verbindung	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$		Phase	$^1\text{H-NMR-Daten } (\tau)$	Phase	Lit.
$[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{PF}_6$	2105	; 2053	; 2004			133
$[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{PF}_6$	2105	; 2053	; 2006			133
$[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}]\text{BF}_4$	2058(s); 1987(s); 1937(vs)		Nujol			134
$[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}]\text{CF}_3\text{SO}_3$	2060	; 1950	KBr	Cp 4.00s	CD_2Cl_2	134
$[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}(\text{NH}_3)]\text{BPh}_4$	2058	; 1976	; 1953			135
$[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}(\text{NH}_3)]\text{BPh}_4$	2070	; 2008	; 1980			135
$[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{WCl}]$	2049	; 1969	; 1919			135
$[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MoCl}]$	2058	; 1980	; 1938			135
$[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{WCH}_2\text{NEt}_3]\text{CF}_3\text{SO}_3$	2024	; 1948	; 1913	KBr	Cp 4.00s; NCH_2 6.66q (7.5) $\text{D}_6\text{-Aceton}$	134
	2022	; 1947	; 1911	Nujol	(7.5); NCH_2 8.64t(7.5)	
	2029	; 1951	; 1918	CH_2Cl_2		

E Experimenteller Teil *

I. Vorbemerkungen

1) Arbeitsmethodik

Sämtliche Versuche wurden unter Stickstoffatmosphäre in getrockneten und im Stickstoffstrom destillierten Lösungsmitteln durchgeführt. Als Reaktionsgefäße dienten Schlenk-Kolben bzw. Rohre, sowie Fritten mit angesetzttem Hahn. Wenn nicht anders vermerkt, wurden die isolierten Produkte bei ca. 10^{-3} Torr/RT von Lösungsmittelresten befreit. Die Substanzen besitzen meist eine größere Stabilität gegenüber Luft- und Lichteinwirkung und können deshalb im festen Zustand für einige Zeit an der Luft gehandhabt werden.

Bei der Durchführung der ^1H -NMR-spektroskopisch untersuchten Reaktionen bei tiefen Temperaturen (s.1.3.3) wurde wie folgt verfahren: a) In einem mit N_2 gefüllten NMR-Rohr werden 0.2 bis 0.5mmol (2) in 0.5-1.0ml NMR-Lösungsmittel gelöst. Durch Eintauchen des Röhrchens in flüssigen Stickstoff wird die Lösung zur Kristallisation gebracht. Unter gleichzeitigem Einblasen von Stickstoffgas über eine Spritzenadel gibt man mittels einer Mikroliterspritze die äquimolare Menge (1) auf. Nach Auftauen in einem Aceton-Trockeneis-Bad schüttelt man rasch um (-vorher muß das Röhrchen möglichst tief in das Kältebad getaucht werden-) und gibt das Röhrchen in das bereits heruntergekühlte Spektrometer, b) Zur Vermeidung von Nebenreaktionen ist folgende Vorschrift besser geeignet:

* Besonderer Dank gebührt Herrn Dr.F.H.Köhler für die Aufnahme und Interpretation der ^{13}C -NMR-Spektren einiger Schlüsselverbindungen. Fräulein cand.rer.nat.C.Ziemann sowie den Herren cand.rer.nat. M.Grauvogel und D.Schramel danke ich für experimentelle Mitarbeit.

net: Eine Lösung von (2) in Et_2O oder Pentan wird aus einem kühlbaren Tropftrichter (-78°C) zu einer in einem Schlenk-Rohr befindlichen Lösung von (1) (-78°C) unter Rühren gegeben. Nach Abziehen des Lösungsmittels bei $-78^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr verbleibt das kristalline Produkt, das mit $3 \times 10\text{ml}$ Pentan (-78°C) gewaschen wird. Nach erneutem Trocknen wird das Produkt im vorgekühlten NMR-Lösungsmittel (-78°C) gelöst und mittels einer Spritze in das ebenfalls vorgekühlte (-78°C) und bestickstoffte NMR-Röhrchen transferiert.

Zur Aufnahme von Tieftemperatur-IR-Spektren wurde die Küvette "Variable Low Temperature Unit VLT-2", Fa. Beckman, verwendet, die soweit umgebaut werden mußte, daß man die kalte Reaktionslösung über ein Einleitungsrohr in die vorgekühlte Küvette geben konnte. Die Reaktionslösung (CH_2Cl_2) wurde im Prinzip nach der obigen Methode (b) hergestellt.

2) Physikalische Messungen

Die physikalischen Messungen wurden mit folgenden Geräten ausgeführt:

MS: Varian CH 7

IR: Perkin-Elmer-IR-Doppelstrahlphotometer, Modell 325

^1H -NMR: Varian A 60

^{13}C -NMR: Bruker HX-90; Jeol FX 60

Mol-Massebestimmung: Mechrolab-Dampfdruckosmometer

Leitfähigkeit: Leitfähigkeitsmeßgerät der Fa. WTW Weilheim.

3) Analysen

Die C, H, N und S-Werte der dargestellten Verbindungen wurden in den mikroanalytischen Laboratorien der chemischen Insti-

tute der Universität München bestimmt. Die Metall- und Sauerstoff-Analysen sowie einige C, H, N-Werte wurden von den Mikroanalytischen Laboratorien Dr.F.Pascher, Bonn sowie Dornis und Kolbe Mülheim, ausgeführt.

4) Ausgangsverbindungen

Von den verwendeten Ausgangsverbindungen sind lediglich (1f) und (2g) kommerziell erhältlich. Alle anderen Verbindungen wurden nach Literaturangaben (s.Tab.1) oder wie folgt dargestellt.

4.1 $(h^5-L)(CO)_3MH$ (2a,b,e,f)

4.1.1 $[(h^5-L)(CO)_3M]K$

Es wurde eine modifizierte Synthese zu den bekannten Darstellungen^{66,100,105,197}) für die Hydride bzw. Carbonyl-Anionen angewendet: Die Apparatur besteht aus einem 500ml Dreihalskolben, der mit einem 50ml Tropftrichter und einer Vigreux-Kolonne versehen ist. Auf die Kolonne ist eine Destillationsbrücke aufgesetzt, die über einen Vorstoß mit einem Rückflußkühler verbunden ist. Der Kühler selbst ist mit einem 1l-Schlenk-Kolben verbunden. Weiterhin ist ein Hg-Überdruckventil an den Vorstoß angeschlossen. Beide Kolben befinden sich in Ölbädern, die von Magnetrührern mit Kontaktthermometer beheizt werden. Vor Einfüllen der Substanzen wird die Apparatur evakuiert und bestickstofft.

Aus dem Tropftrichter wird dimeres Cyclopentadien (bzw. Methylcyclopentadien) unter Rühren langsam zu 100ml Paraffinöl (250°C) getropft. Unter starkem Schäumen entwickelt sich gasförmiges Monomeres, das in den 1l-Schlenk-Kolben überdestilliert. Dabei wird der Rückflußkühler mit Preßluft gekühlt. Die Destillationstemperatur

beträgt 40°C für C₅H₆ bzw. 70°C (C₅H₅CH₃). Im 1l-Schlenk-Kolben befinden sich 8.6g (0.22mol) Kalium und 400ml THF (80°C Ölbadtemperatur). Das bei dieser Temperatur flüssige Kalium wird durch Rühren fein suspendiert. Nach 2-3 h hat alles Kalium ab reagiert; die resultierende Lösung ist farblos. Nach Entfernen der Brücke werden 77g (0.22mol) W(CO)₆ zugegeben. Nach zwei bzw. drei Tagen bei 80°C war die CO-Abspaltung beendet. Die Reaktionslösung wird unter Rühren aus einem Tropftrichter mit Druckausgleich und Young-Hahn in 1l Pentan getropft, wobei das Kaliumsalz sich als schwach gelb gefärbtes feinkristallines Pulver abscheidet.

4.1.2 (h⁵-L)(CO)₃WH

Zur Darstellung des Hydrids wird das Kalium-Salz in THF gelöst (≈400ml) und mit einem Überschuß (9g) an Eisessig (unter N₂ destilliert) versetzt, worauf sofort Kaliumacetat auskristallisiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels (-wobei darauf geachtet werden muß, daß die leicht flüchtigen Methylcyclopentadien-Hydride nicht übergehen-) wird der Rückstand mit 3 x 400ml Et₂O extrahiert. Die vereinigten Lösungen werden durch eine mit Cellulose beschichtete Schlenkfritte unter Stickstoff (4p=400 Torr) filtriert. Nach Abziehen des Solvens und Trocknen (RT/10⁻³ Torr) erfolgt Sublimation wie beschrieben¹⁹⁸). Die flüssigen Methylcyclopentadienyl-Hydride hingegen werden nicht sublimiert, sondern bei -78°C aus Pentan (≈200ml) ausgefroren. Die gelben Kristalle von MeCp(CO)₃WH werden mit kaltem Pentan gewaschen und mehrere Stunden lang getrocknet (-78°C/10⁻³ Torr). Ausbeute ≈30g (40%). Schmp. -30°C. NMR (C₆D₆): 5.35d(C₅H₄⁻); 8.37s(CH₃); 17.12s und 17.12d(J¹⁸³_{W-¹H} = 37.0 Hz) (W-H).

4.2 $\underline{(h^5-C_9H_7)(CO)_3WH}$ (2c)

4.2.1 $\underline{[(h^5-C_9H_7)(CO)_3W]K}$

3.4ml Inden (30mmol) in 10ml Dioxan werden zu 0.8g (20mmol) flüssigem Kalium, das in 10ml Dioxan (70°C) suspendiert wird, zugetropft. Es erfolgt Gasentwicklung und Braunfärbung der Lösung. Nach 2 h ist alles Kalium verschwunden und ein brauner Niederschlag ausgefallen. Die durch Zufügen von 100ml THF entstehende braune Lösung wird mit 7g (20mmol) $W(CO)_6$ versetzt, worauf Gasentwicklung einsetzt. Nach 24 h bei 80°C ist die Reaktion beendet. Die Lösung wird bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt und dann zu 100ml Pentan getropft, wobei das Produkt, dessen Elementaranalyse nicht zufriedenstellend war, als orangefarbenes feinkristallines Pulver anfällt.

$C_{12}H_7KO_3W$ Gef.: C 34.14 H 2.38
(422.14) Ber.: C 31.56 H 1.67

4.2.2 $\underline{(h^5-C_9H_7)(CO)_3WH}$

Das Hydrid wird wie folgt dargestellt: 5.46g (13mmol) $K[(h^5-C_9H_7)(CO)_3W]$ in 30ml THF werden mit 0.78g (13mmol) Eisessig angesäuert, wobei sich ein hellbrauner Niederschlag bildet. Solvens und Essigsäurereste werden abgezogen (RT/10⁻³ Torr) und der angefallene Rückstand mit 4 x 30ml Pentan extrahiert. Es wird über eine mit Cellulose beschichtete Fritte filtriert (Stickstoffdruck 400 Torr) und das Filtrat auf 5ml eingeengt. Das Produkt (~1g) wird bei -78°C ausgefroren. (2c) ist thermisch wesentlich labiler als (2a) und zersetzt sich im Laufe von mehrmonatiger Lagerung bei Raumtemperatur unter N₂. Wesentlich beständiger sind die bei der Sublimation (55°C/10⁻³ Torr) von (2c) erhaltenen gelben Nadeln. Durch Wasserstoffabspaltung unter Bildung von braunem

$[(h^5-C_9H_7)(CO)_3W]_2$ verschlechtert sich jedoch die Ausbeute stark.

IR(Cyclohexan): $\nu(C\equiv O)$ 2025(vs); 1941(vs); 1936(vs) cm^{-1}

NMR(C_6D_6): 3.42mH⁴⁻⁷; 4.88d(3.0)H^{1,3}; 5.42t(3.0)H²; 16.47s und 16.47d($J^{183}W-^1H=36.0$ Hz) W-H

MS: $[(C_9H_7)(CO)_nWH]^+$ (n=3,2,1,0); $[C_9H_8]^+$; $[C_9H_7]^+$.

Schmp. 61-62°C

$C_{12}H_8O_3W$ Gef.: C 36.44 H 2.12

(384.04) Ber.: C 37.53 H 2.10

4.3 $Cp(CO)_2P(OEt)_3MoH$ (21)

Die Darstellung von (21) erfolgt analog zu der von (2k)¹⁰⁸.

(21) wurde ohne nähere Charakterisierung direkt eingesetzt.

5 Ausbeuten

Die Ausbeuten waren - wenn nicht anders angegeben - quantitativ.

II Darstellung der Verbindungen

1) Dicarbonyl(h^5 -cyclopentadienyl)(2-dimethylamino-2-3-h-acryloyl)wolfram(II) (3a)

330mg (1mmol) (2a) in 5ml Et_2O werden unter Trockeneis/Aceton-Kühlung zu 270mg (4mmol) (1a) in 5ml Et_2O unter Rühren zugesetzt. Die Lösung wird von einem gelben, stark luftempfindlichen Niederschlag, der nicht näher charakterisiert wurde, abfiltriert. Beim Stehenlassen der Mutterlauge bei -20°C fallen in mäßiger Ausbeute dunkelrote Kristalle von (3a) an.

Schmp. 95-97°C

MS: $[(C_5H_5)(CO)_nW(C_4H_8N)]^+$ ($n=3,2,1,0$); $[C_4H_8N]^+$.

$C_{12}H_{13}NO_3W$ Gef.: C 12.15
(403.09) Ber.: 0 11.95%

2) Dicarbonyl(h^5 -cyclopentadienyl)(2-diäthylamino-2-3-h-acryloyl)wolfram(II) (3b)

260mg (0.8mmol) (2a) in 5ml THF werden mit 0.2ml (1.6mmol) (1b) in 7.5ml THF unter Trockeneis/Aceton-Kühlung umgesetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und Abziehen des Solvens wird der Rückstand mit wenig Pentan angerieben: Rote Kristalle von (4b)

Schmp. 97-98°C

MS: $[(C_5H_5)(CO)_nW(C_6H_{12}N)]^+$ ($n=2,1,0$); $[C_6H_{12}N]^+$

$C_{14}H_{17}NO_3W$ Gef.: C 38.33 H 3.98 N 3.14 W 41.55
(431.14) Ber.: C 39.00 H 3.97 N 3.25 W 42.65%

3) Dicarbonyl(h^5 -cyclopentadienyl)(2-morpholino-2-3-h-acryloyl)-wolfram(II) (3c)

Es werden 360mg (1.1mmol) (2a) in 5ml Et_2O mit 0.2ml (1.5mmol) (1c) wie unter (1) beschrieben umgesetzt. Es erfolgt sofortige Kristallisation feiner orangegelber Kristalle (3c).

Schmp. 161-163°C

MS: $[(C_5H_5)(CO)_nW(C_6H_{10}NO)]^+$ ($n=3,2,1,0$); $[C_6H_{10}NO]^+$

$C_{14}H_{15}NO_4W$ Gef.: C 38.52 H 3.53 N 3.01
(445.13) Ber.: C 37.78 H 3.40 N 3.15%

4) Dicarbonyl(h^5 -methylcyclopentadienyl)(2-diäthylamino-2-3-h-acryloyl)wolfram(II) (3d)

Kristallines (4e) wird der Einwirkung von Luft ausgesetzt, wobei sich die Farbe von gelb nach dunkelrot verändert. Das Produkt

wird bei -78°C mit 10ml Pentan gewaschen. Rotes Pulver von (3d).

MS: $[(\text{C}_6\text{H}_7)(\text{CO})_n\text{W}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N})]^+$ ($n=3,2$)

5) Dicarbonyl(h^5 -cyclopentadienyl)(2-diäthylamino-2-3-h-crotonoyl)wolfram(II) (3e)

Eine Lösung von 780mg (2.3mmol) (2a) in 5ml Et_2O wird aus einem Tropftrichter mit Kühlmantel, der mit Trockeneis/Aceton beschickt ist, zu einer ebenfalls auf -78°C gekühlten Lösung von 0.32ml (2.3mmol) (1f) getropft. Nach Abziehen des Lösungsmittels ($-78^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr) und Waschen des Rückstandes mit 3 x 10ml Pentan (-78°C) verbleiben orangegelbe Kristalle von (3e), die bei -30°C monatelang aufbewahrt werden können, ohne Zersetzungsreaktionen zu zeigen. Bei Erwärmen auf RT erfolgt Zersetzung unter Verfärbung über rot nach gelb.

6) Dicarbonyl(h^5 -indenyl)(2-diäthylamino-2-3-h-crotonoyl)-wolfram(II) (3f)

106.5mg (0.277mmol) (2c) und $38\mu\text{l}$ (0.277mmol) (1f) werden in 0.5ml CD_2Cl_2 gemäß (I.1.a) umgesetzt. (3f) wurde lediglich ^1H -NMR-spektroskopisch charakterisiert, da die Verbindung bei Erwärmen auf ca. 0°C sich quantitativ umwandelt.

7) Dicarbonyl(h^5 -cyclopentadienyl)(2-diäthylamino-3-trimethylsilyl-2-3-h-acryloyl)wolfram(II) (3g)

1310mg (3.9mmol) (2a) in 15ml Pentan werden zu einer Lösung von 1.0ml ($>4\text{mmol}$) (1i), die mit Trockeneis/Aceton auf -78°C gekühlt wird, unter Rühren langsam getropft. Nach Abdekantieren vom ausgefallenen Niederschlag und Waschen des Rückstandes mit -78°C kaltem

Pentan (2 x 20ml) werden Lösungsmittelreste bei $-78^{\circ}\text{C}/10^{-5}$ Torr abgezogen. Gelbe Kristalle. Zersetzlich in chlorierten Kohlenwasserstoffen. (3g) ist nur unterhalb von ca. 0°C stabil.

8) Dicarbonyl(h^5 -cyclopentadienyl)(2-diäthylamino-3-phenyl-2-3-h-acryloyl)wolfram(II) (3h)

230mg (0.7mmol) (2a) in 5ml THF werden bei Raumtemperatur zu einer Lösung von 170mg (1.0mmol) (1g) in 5ml THF zugetropft. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der ölige Rückstand längere Zeit mit 5ml Et_2O gerührt, wobei (3h) sich als gelbe kristalline Verbindung abscheidet.

Schmp. $79-81^{\circ}\text{C}$

MS: $[(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_n\text{W}(\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N})]^+$ ($n=2,1,0$); $[\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}]^+$
 $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NO}_3\text{W}$ Gef.: C 47.47 H 4.16 N 2.88
 (507.24) Ber.: C 47.36 H 4.17 N 2.76%

9) Dicarbonyl(h^5 -cyclopentadienyl)[2-diäthylamino-3-(1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidinyl)-2-3-h-acryloyl]wolfram(II) (3i)

330mg (1.0mmol) (2a) in 10ml Et_2O werden unter Rühren zur -78°C kalten Lösung von 0.12ml ($\approx 1.2\text{mmol}$) (11) in 10ml Et_2O getropft, wobei sich die Lösung langsam rot färbt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird das Solvens abgezogen und der Rückstand mit 3 x 10ml Pentan gewaschen. Ziegelrote Kristalle von (3i).

Schmp. $80-82^{\circ}\text{C}$

MS: Es werden die Signale von (2a) und (11) gefunden.

$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{BN}_3\text{O}_3\text{W}$ Gef.: C 40.30 H 5.19 N 7.76
 (527.08) Ber.: C 41.03 H 4.97 N 7.97%

10) Dicarbonyl(h⁵-cyclopentadienyl)(2-diäthylamino-3-äthoxy-carbonyl-2-3-h-acryloyl)wolfram(II) (3k)

740mg (2.2mmol) (2a) in 6ml Et₂O werden mit 0.5ml (≈3.4mmol) (1k) in 8ml Et₂O wie beschrieben umgesetzt. Dunkelrote Kristalle. Schmp. 81°C

MS: [(C₅H₅)(CO)_nW(C₉H₁₆NO₂)]⁺ (n=2,1,0); [C₉H₁₆NO₂]⁺

MG: 483 (in Aceton)

C₁₇H₂₁NO₅W Gef.: C 40.63 H 4.15 N 2.87 O 16.38 W 37.58
(503.21) Ber.: C 40.58 H 4.21 N 2.78 O 15.90 W 36.53%

11) Dicarbonyl(h⁵-methylcyclopentadienyl)(2-diäthylamino-3-äthoxycarbonyl-2-3-h-acryloyl)wolfram(II) (3l)

696mg (2.0mmol) (2b) in 4ml Et₂O und 0.5ml (≈3.4mmol) (1k) in 10ml Et₂O. Umsetzung und Aufarbeitung erfolgt wie üblich. Rote feinkristalline Substanz.

Schmp. 64-66°C

MS: [(C₆H₇)(CO)_nW(C₉H₁₆NO₂)]⁺ (n=2,1,0); [C₉H₁₆NO₂]⁺

C₁₈H₂₃NO₅W Gef.: C 41.20 H 4.59 N 2.82
(517.23) Ber.: C 41.80 H 4.48 N 2.71%

12) Dicarbonyl(h⁵-cyclopentadienyl)(2-dimethylamino-2-3-h-acryloyl)molybdän(II) (3m)

256mg (1mmol) (2e) werden wie für (3a) beschrieben mit 280mg (4mmol) (1a) umgesetzt, wobei sich ebenfalls ein gelber luftempfindlicher Niederschlag bildet. Aus der Mutterlauge scheiden sich bei -20°C geringe Mengen roter Kristalle ab.

Schmp. 86-88°C

MS: [(C₅H₅)(CO)_nMo(C₄H₈N)]⁺ (n=2,1,0); [C₄H₈N]⁺

13) Dicarbonyl(h⁵-cyclopentadienyl)(2-diäthylamino-2-3-h-acryloyl)molybdän(II) (3n)

250mg (1.0mmol) (2e) und 100mg (1mmol) (1l) ergeben analog zur Vorschrift für (3b) gelbrote Kristalle von (3n)

Schmp. 81-82°C

MS: $[(C_5H_5)(CO)_nMo(C_6H_{12}N)]^+$ (n=2,1,0); $[C_6H_{12}N]^+$

MG: 328 (in CHCl₃)

$C_{14}H_{17}MoNO_3$ Gef.: C 47.51 H 4.59 N 3.86 Mo 26.87
(343.23) Ber.: C 48.99 H 4.99 N 4.08 Mo 27.95%

14) Dicarbonyl(h⁵-cyclopentadienyl)(2-morpholino-2-3-h-acryloyl)-molybdän(II) (3o)

Es werden 660mg (2.7mmol) (2e) in 10ml THF mit 340mg (3mmol) (1c) in 20ml THF umgesetzt. Orangegelbe Kristalle.

Schmp. 133-135°C

MS: $[(C_5H_5)(CO)_2Mo(C_6H_{10}NO)]^+$; $[C_6H_{12}NO]^+$

$C_{14}H_{15}MoNO_4$ Gef.: C 46.41 H 4.58 N 4.02
(357.22) Ber.: C 47.07 H 4.23 N 3.92%

15) Dicarbonyl(h⁵-cyclopentadienyl)(2-diäthylamino-2-3-h-crotonoyl)molybdän(II) (3p)

480mg (2.0mmol) (2e) in 10ml Et₂O werden zu 0.3ml (2.2mmol) (1f) in 10ml Et₂O bei -78°C getropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel abgezogen (RT/10 Torr) und der Rückstand mit 3 x 10ml Pentan gewaschen. Rote Kristalle von (3p), die sehr luftempfindlich sind.

Schmp. 35°C

MS: $[(C_5H_5)(CO)_nMo(C_7H_{14}N)]^+$ (n=3,2,1,0); $[C_7H_{14}N]^+$

$C_{15}H_{19}MoNO_3$ Gef.: C 52.37 H 5.71 N 4.20 O 14.40
(357.26) Ber.: C 50.43 H 5.36 N 3.92 O 13.42

16) Dicarbonyl(h⁵-cyclopentadienyl)[2-diäthylamino-3-(1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidinyl)-2-3-h-acryloyl]molybdän(II)
(3q)

210mg (0.9mmol) (2e) in 10ml Et₂O und 0.15ml (≈1.0mmol) (11) in 10ml Et₂O werden - wie für (3i) beschrieben - umgesetzt und aufgearbeitet. Hellrote Kristalle von (3q).

Schmp. 68-70°C

MS: Es treten nur die Signale von (2e) und (11) auf.

$C_{18}H_{26}BMoN_3O_3$ Gef.: C 48.25 H 6.04 N 9.50
(439.17) Ber.: C 49.23 H 5.97 N 9.57%

17) Dicarbonyl(h⁵-cyclopentadienyl)(2-diäthylamino-3-äthoxycarbonyl-2-3-h-acryloyl)molybdän(II) (3r)

680mg (2.8mmol) (2e) in 5ml Et₂O und 0.5ml (3.4mmol) (1k) in 5ml Et₂O werden umgesetzt. Rote Kristalle von (3r).

Schmp. 66°C

MS: $[(C_5H_5)(CO)_nMo(C_9H_{16}NO_2)]^+$ (n=2,1,0); $[C_7H_{12}NO_2]^+$

MG: 401 (in Aceton)

$C_{17}H_{21}MoNO_5$ Gef.: C 48.81 H 6.75 N 3.40
(415.31) Ber.: C 49.17 H 5.10 N 3.37%

18) Dicarbonyl(h⁵-cyclopentadienyl)(3-dimethylamino-2-methyl-3-carbena-propionyl-C¹,C³)wolfram(II) (4a)

Eine Lösung von 900mg (2.7mmol) (2a) in 10ml Et₂O wird bei Raumtemperatur unter Rühren zu einer Lösung von 330mg (4mmol) (1e) getropft. Dabei scheiden sich alsbald gelbe Kristalle ab. Die Lö-

sung wird abdekantiert und der Rückstand mit 3 x 10ml Pentan gewaschen. Umkristallisation aus THF/Pentan ergibt gelbe Nadeln von (4a).

Schmp. 132°C

MS: $[(C_5H_5)(CO)_nW(C_5H_{10}N)]^+$ (n=2,1,0); $[C_5H_{10}N]^+$

MG: 391 (in Aceton)

$C_{13}H_{15}NO_3W$ Gef.: C 36.40 H 3.68 N 3.46

(417.12) Ber.: C 37.43 H 3.62 N 3.36%

19) Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(3-diäthylamino-2-methyl-3-carbena-propionyl- C^1, C^3)wolfram(II) (4b)

Es werden 2.3g (7mmol) (2a) in 30ml Et_2O mit 890mg (8mmol) (1f) in 30ml Et_2O analog zur Vorschrift 18 umgesetzt.

Lange gelbe Nadeln von (4b) aus THF/Pentan.

Schmp. 75°C

MS: $[(C_5H_5)(CO)_nW(C_7H_{14}N)]^+$ (n=2,1,0); $[C_7H_{14}N]^+$

MG: 399 (in Chloroform)

$C_{15}H_{19}NO_3W$ Gef.: C 40.17 H 3.81 N 3.39 O 11.01

(445.17) Ber.: C 40.47 H 4.30 N 3.15 O 10.78%

20) Dicarbonyl(η^5 -methylcyclopentadienyl)(3-diäthylamino-2-methyl-3-carbena-propionyl- C^1, C^3)wolfram(II) (4c)

Reaktion von 700mg (2mmol) (2b) mit 250mg (2.2mmol) (1f) wie unter 18 beschrieben. Das nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Öl wird beim Rühren mit 10ml Pentan bei -78°C (Aceton/Trockeneis-Kühlung) ein gelbes Pulver.

Schmp. 48-52°C

MS: $[(C_6H_7)(CO)_nW(C_7H_{14}N)]^+$ (n=2,1,0); $[C_7H_{14}N]^+$

$C_{16}H_{21}NO_3W$ Gef.: C 42.32 H 4.67 N 3.19
(459.20) Ber.: C 41.85 H 4.61 N 3.05%

21) Dicarbonyl(h⁵-cyclopentadienyl')(3-diäthylamino-2-trimethylsilyl-3-carbena-propionyl-C¹,C³)wolfram(II) (4d)

440mg (1.3mmol) (2a) in 10ml Benzol werden mit 340mg (2.0mmol) (1i) in 10ml Benzol umgesetzt. Orangegelbes Pulver von (4d).

Schmp. 86-89°C

MS: $[(C_5H_5)(CO)_nW(C_9H_{20}NSi)]^+$ (n=3,2,1); $[C_9H_{20}NSi]^+$; $[C_9H_{19}NSi]^+$

$C_{17}H_{25}NO_3SiW$ Gef.: C 40.36 H 4.73 N 2.69
(503.33) Ber.: C 40.57 H 5.00 N 2.78%

22) Dicarbonyl(h⁵-methylcyclopentadienyl)(3-diäthylamino-2-trimethylsilyl-3-carbena-propionyl-C¹,C³)wolfram(II) (4e)

700mg (2.0mmol) (2b) in 10ml C_6H_6 werden unter Rühren zu 340mg (2.0mmol) (1i) in 10ml C_6H_6 getropft. Nach einer Stunde wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand unter Trockeneis/Aceton-Kühlung mit 10ml Pentan gerührt, wobei Kristallisation einsetzt: Gelbe pulverige Substanz.

Schmp. 65-70°C

MS: $[(C_6H_7)(CO)_nW(C_9H_{20}NSi)]^+$ (n=3,2,1)

$C_{18}H_{27}NO_3SiW$ Gef.: C 40.71 H 4.66 N 2.25
(517.35) Ber.: C 41.79 H 5.26 N 2.70%

23) (N,N-Diäthyl-1-2-h-prop-1-enylidenammonium)dicarbonyl-(h⁵-cyclopentadienyl)wolframat(I) (5a)

110mg (0.2mmol) (12a) werden in 0.5ml C_6D_6 16 h lang auf 50°C erwärmt. Nach Abziehen des Solvens im Vakuum wird der ölige Rückstand bei 60°C/10⁻³ Torr sublimiert. (5a) ist ein gelbes Öl,

das im Laufe von mehreren Tagen bei ca. 5°C kristallisiert.

Schmp. 56-58°C

MS: $[(C_5H_5)(CO)_nW(C_7H_{14}N)]^+$ (n=2,1,0)

$C_{14}H_{19}NO_2W$ Gef.: C 40.53 H 4.73 N 2.90
(417.16) Ber.: C 40.31 H 4.59 N 3.36%

24) (N,N-Diäthyl-1-2-h-prop-1-enylidenammonium)dicarbonyl-
(h⁵-methylcyclopentadienyl)wolframat(I) (5b)

900mg (2.0mmol) (4c) werden in 300ml Cyclohexan suspendiert und während 30 min auf 70°C erwärmt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit Et₂O (≈50ml) extrahiert. Nach Abdekantieren und anschließendem Entfernen des Et₂O bei RT/10 Torr wird das verbleibende rote Öl mit 20ml Pentan bei -78°C gerührt, wobei nach 30 min das Öl vollständig in eine gelbe pulvrige Substanz übergeht.

Schmp. 35-38°C

MS: $[(C_6H_7)(CO)_nW(C_7H_{14}N)]^+$ (n=2,1,0); $[C_7H_{13}N]^+$

$C_{15}H_{21}NO_2W$ Gef.: C 41.65 H 4.68 N 3.18
(431.19) Ber.: C 41.78 H 4.91 N 3.25%

25) (N,N-Diäthyl-1-2-h-prop-1-enylidenammonium)dicarbonyl-
(h⁵-indenyl)wolframat(I) (5c)

210mg (0.5mmol) (2c) in 5ml Et₂O werden bei Raumtemperatur unter Rühren zu 0.1ml (0.7mmol) (1f) in 5ml Et₂O getropft, wobei anfänglich eine rote Farbe entsteht, die jedoch nach wenigen Sekunden wieder in gelb umschlägt. Abziehen des Lösungsmittels und Rühren mit 5ml Pentan ergibt gelbe Kristalle von (5c).

Schmp. 74.5°C

MS: $[(C_9H_7)(CO)_nW(C_7H_{14}N)]^+$ (n=2,1,0); $[C_7H_{14}N]^+$

$C_{18}H_{21}NO_2$ Gef.: C 46.51 H 4.87 N 3.26
(467.22) Ber.: C 46.27 H 4.53 N 3.00%

26) (N,N-Diäthyl-1-2-h-äthenylidenammonium)dicarbonyl(h⁵-cyclopentadienyl)molybdat(I) (5d)

220mg (0.5mmol) (13a) werden in 30ml Cyclohexan für 30 min auf 70°C erwärmt. Nach Abziehen von $P(OMe)_3$ und Cyclohexan (RT/10⁻³ Torr) wird der Rückstand mit 1ml Pentan gerührt, worauf Kristallisation einsetzt. Gelbe Festsubstanz.

Schmp. 83-85°C

MS: $[(C_5H_5)(CO)_nMo(C_6H_{12}N)]^+$ (n=2,1,0); $[C_6H_{13}N]^+$; $[C_6H_{12}N]^+$
 $C_{13}H_{17}MoNO_2$ Gef.: C 44.76 H 5.47 N 4.07
(403.13) Ber.: C 49.53 H 5.43 N 4.44%

27) (N-Morpholino-1-2-h-äthenylidenammonium)dicarbonyl(h⁵-cyclopentadienyl)molybdat(I) (5e)

900mg (2.0mmol) (13b) werden in 70ml Cyclohexan für 30 min bei 80°C belassen. Der nach Abziehen des Solvens und des Trimethylphosphits übrig bleibende ölige Rückstand wird durch Rühren mit 10ml Pentan kristallin. Waschen mit 3 x 10ml Pentan. (5e) ist ein gelbes Pulver.

Schmp. 92-94°C

MS: $[(C_5H_5)(CO)_nMo(C_6H_{10}NO)]^+$ (n=2,1,0)
 $C_{13}H_{15}MoNO_3$ Gef.: C 46.69 H 4.86 N 4.12
(329.20) Ber.: C 47.43 H 4.59 N 4.25%

28) (N,N-Diäthyl-1-2-h-prop-1-enylidenammonium)dicarbonyl(h⁵-cyclopentadienyl)molybdat(I) (5f)

2mmol (2k) oder (2l) in 10ml Et₂O werden mit 0.35ml (2.5mmol) (1f) versetzt, wobei sich intermediär die Verbindungen (12c) bzw.

(12d) bilden und IR-spektroskopisch in der Lösung nachgewiesen werden können. Nach ca. 12h wird das Lösungsmittel und Phosphit bei RT und 10^{-3} Torr abgezogen, wobei ein gelbes Öl zurückbleibt. Gelbe, grobe Kristalle bilden sich nach einigen Stunden bei $\approx 5^{\circ}\text{C}$. (5f) wird bei $70^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr sublimiert.

Schmp. $58-62^{\circ}\text{C}$

MS: $[(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_n\text{Mo}(\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N})]^+$ ($n=2,1,0$); $[\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}]^+$

MG: 334 (in CHCl_3)

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{MoNO}_2$ Gef.: C 50.84 H 4.89 N 3.89
(329.25) Ber.: C 51.07 H 5.82 N 4.25%

29) Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(1-diäthylamino-2-äthoxy-carbonyl-äthenyl- $\text{C}^1,0$)wolfram(II) (6)

Diese Verbindung bildet sich während mehrmonatiger Lagerung von festem (3k) bei RT unter Inertgas.

Schmp. $78-80^{\circ}\text{C}$

MS: $[(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_n\text{W}(\text{C}_9\text{H}_{16}\text{NO}_2)]^+$ ($n=2,1,0$); $[\text{C}_9\text{H}_{17}\text{NO}_2]^+$

MG: 475 (in CHCl_3)

$\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{NO}_4\text{W}$ Gef.: C 40.12 H 4.73 N 3.05
(475.20) Ber.: C 40.44 H 4.45 N 2.95%

30) Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)methyl-morpholinocarben)-wolfram(I)-tetrafluoroborat (7a)

450mg (1.0mmol) (3c) werden in 5ml CH_2Cl_2 gelöst und auf -78°C gekühlt. Zu dieser orangefarbenen Lösung wurden 0.14ml ($\hat{=}$ 1.0mmol) einer 54%igen Lösung von HBF_4 in Et_2O zugegeben, wobei sich die Farbe sofort in gelb umwandelt. Das Kältebad wird entfernt und das Lösungsmittel bei 10^{-3} Torr abgezogen. Der schmierige Rückstand wird durch Rühren mit 20ml Et_2O bei -78°C kristal-

lin. Nach Waschen mit 2 x 10ml Et₂O wird (7a) als gelbliches Pulver isoliert.

Schmp. 172-174°C

C₁₄H₁₆BF₄NO₄W Gef.: C 31.06 H 3.14 N 2.92
(532.94) Ber.: C 31.55 H 3.03 N 2.63%

31) Tricarbonyl(h⁵-cyclopentadienyl)[(äthoxycarbonylmethyl)-diäthylaminocarben]wolfram(I)-tetrafluoroborat (7b)

500mg (1.0mmol) (3k) werden in 7ml THF gelöst und mit der äquivalenten Menge ätherischer HBF₄-Lösung bei Raumtemperatur versetzt. Es wird die überstehende Lösung von dem ausgefallenen gelben kristallinen Niederschlag abdekantiert und mit Et₂O (3 x 10ml) gewaschen.

Schmp. 140-142°C

MS: [(C₅H₅)(CO)_nW(C₉H₁₇NO₂)]⁺ (n=2,1,0); [C₉H₁₇NO₂]⁺

C₁₇H₂₂BF₄NO₅W Gef.: C 34.75 H 3.75 N 2.34
(591.02) Ber.: C 34.55 H 3.75 N 2.37%

32) Tricarbonyl(h⁵-cyclopentadienyl)(methyl-morpholinocarben)-molybdän(I)-tetrafluoroborat (7c)

700mg (2.0mmol) (3o) in 15ml CH₂Cl₂ werden unter Trockeneis/Aceton-Kühlung mit einem Überschuß (0.38ml) einer 54%-igen Lösung von HBF₄ in Et₂O versetzt, wobei sofort etwas gelblicher Niederschlag auftritt. Zugabe von 40ml Et₂O vervollständigt die Fällung. Der gelbe Niederschlag wird bei -78°C mit 3 x 30ml Et₂O gewaschen. Schmp. 129-131°C

C₁₄H₁₆BF₄MoNO₄ Gef.: C 36.79 H 3.75 N 3.01
(445.03) Ber.: C 37.78 H 3.62 N 3.15%

35) Tricarbonyl(h⁵-cyclopentadienyl)[(äthoxycarbonylmethyl)-diäthylaminocarbon]wolfram(I)-tetrafluoroborat (7d)

1250mg (3.0mmol) (3r) in 5ml THF werden bei Raumtemperatur mit der äquivalenten Menge ätherischer HBF₄-Lösung versetzt, worauf sofort ein gelber Niederschlag ausfällt. Waschen mit 2 x 10ml THF.

Schmp. 105-108°C

MS: [Cp(CO)₃Mo]₂-Bruchstücke treten auf, daneben [C₉H₁₇NO₂]⁺

C₁₇H₂₂BF₄MoNO₅ Gef.: C 41.09 H 4.49 N 2.78

(503.11) Ber.: C 40.58 H 4.41 N 2.78%

34) Tricarbonyl(h⁵-cyclopentadienyl)(1-diäthylammonium-prop-1-enyl)wolfram(II)-tetrafluoroborat (8a)

507.2mg (1.52mmol) (2a) in 5ml CH₂Cl₂ werden aus einem Tropftrichter mit Kühlmantel, der mit Trockeneis/Aceton beschickt war, zu 0.169ml (169mg; 1.52mmol) (1f) in 5ml CH₂Cl₂ (-78°C) unter Rühren getropft.

(35a₁): Die entstandene orangefarbene Lösung von (3e) wird sofort mit der exakt äquivalenten Menge (0.214ml) der 54%-igen HBF₄-Lösung in Et₂O versetzt, worauf die Farbe nach gelb umschlägt. Die Lösungsmittel werden im Verlauf von mehreren Stunden bei -78°C/10⁻³ Torr abgezogen und der Rückstand mit 3 x 10ml Et₂O (-78°C) gewaschen. Gelbe feinkristalline Verbindung.

Schmp. 121-123°C

(35a₂): Die Reaktionslösung wird innerhalb einer Stunde auf -30°C gebracht und dann mit HBF₄ versetzt, worauf ebenfalls Gelbfärbung auftritt. Abziehen des Lösungsmittels (-30°C/10⁻³ Torr) führt zu einem schaumigen Feststoff, der durch Rühren mit 10ml Et₂O bei -30°C in ein gelbes Pulver übergeht.

Schmp. 121-123°C

$C_{15}H_{20}BF_4NO_3W$ Gef.: C 33.98 H 3.83 N 2.76
(532.99) Ber.: C 33.80 H 3.78 N 2.63%

35) Tricarbonyl(h⁵-cyclopentadienyl)(1-diäthylammonium-prop-1-enyl)molybdän(II)-tetrafluoroborat (8b)

700mg (2.0mmol) (3p) werden in 2ml THF gelöst und mit 0.25ml ($\hat{=}$ 2.0mmol) HBF_4 -Lösung versetzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird bei -78°C mit 5ml Et_2O gerührt, worauf die vormalig ölige Substanz zu einem gelben Pulver kristallisiert. Da das Produkt beim Erwärmen auf Raumtemperatur wieder ölt, wird es in 5ml CH_2Cl_2 gelöst und durch tropfenweise (!) Zugabe von Et_2O ($\approx$ 10ml) ausgefällt. Die Fällung wird durch weitere Zugabe von 10ml Et_2O vervollständigt. Nach Abdekantieren der roten Lösung vom gelben flockigen Niederschlag wird noch mit 3 x 20ml Et_2O gewaschen.

Schmp. 90°C

$C_{15}H_{20}BF_4MoNO_3$ Gef.: C 40.77 H 5.10 N 3.62
(445.07) Ber.: C 40.48 H 4.53 N 3.15%

36) Dicarbonyl(h⁵-cyclopentadienyl)(1-diäthylamino-3-hydroxy-2-methyl-1,3-dicarbena-propan- C^1, C^3)wolfram(II)-tetrafluoroborat (9a)

Zu einer Lösung von 450mg (1.0mmol) (4b) in wenig THF wird die äquivalente Menge der ätherischen HBF_4 -Lösung tropfenweise zugegeben, wobei sofort ein gelber Niederschlag ausfällt. Nach Abdekantieren wird mit 3 x 10ml Et_2O gewaschen.

Schmp. 110°C

$C_{15}H_{20}BF_4NO_3W$ Gef.: C 34.96 H 3.76 N 2.78
(532.98) Ber.: C 33.80 H 3.86 N 2.63%

- 37) Dicarbonyl(h⁵-cyclopentadienyl)(1-diäthylamino-3-methoxy-2-methyl-1,3-dicarbena-propan-C¹,C³)wolfram(II)-tetrafluoroborat (9b)

In einer Lösung von 450mg (1.0mmol) (4b) in 2.5ml CH₂Cl₂ werden 400mg (2.8mmol) Trimethyloxoniumtetrafluoroborat suspendiert und 10 min gerührt. Nach Filtration fällt man durch tropfenweises Zugabe von Et₂O die gelbe kristalline Verbindung (8b). Schmp. 110°C

MS: [(C₅H₅)(CO)_nW(C₉H₁₇NO)]⁺ (n=2)

C ₁₆ H ₂₂ BF ₄ NO ₃ W	Gef.: C 34.79	H 4.16	N 2.68
(547.01)	Ber.: C 35.13	H 4.05	N 2.56%

- 38) Dicarbonyl(h⁵-cyclopentadienyl)(1-diäthylamino-3-äthoxy-2-methyl-1,3-dicarbena-propan-C¹,C³)wolfram(II)-tetrafluoroborat (9c)

450mg (1.0mmol) (4b) in 30ml CH₂Cl₂ werden mit einer Lösung von 840mg (4.5mmol) Triäthylxoniumtetrafluoroborat in 40ml CH₂Cl₂ versetzt. Nach 20 min wird auf ca. 25ml eingeeengt und durch tropfenweise Zugabe von Et₂O ein gelber flockiger Niederschlag ausgefällt, der sehr luftempfindlich ist.

Schmp. 60°C

MS: [(C₅H₅)(CO)_nW(C₁₀H₁₉NO)]⁺ (n=2,1,0)

C ₁₇ H ₂₄ BF ₄ NO ₃ W	Gef.: C 33.80	H 4.22	N 2.41
(561.04)	Ber.: C 36.39	H 4.31	N 2.50%

- 39) Dicarbonyl(h⁵-cyclopentadienyl)(2-diäthylamino-3-phenylthioacryloyl-C¹,S)wolfram(II) (10a)

370mg (1.1mmol) (2a) in 5ml THF werden zu einer Lösung der äquivalenten Menge von (1h) in 2.5ml THF bei Raumtemperatur unter

Rühren getropft. Nach Zugabe von 15ml Pentan und Kratzen mit einem Glasstab an der Innenwand des Schlenk-Rohres fallen große Mengen des kristallinen gelben Produktes aus. Waschen mit 4 x 10ml Pentan.

Schmp. 104-107°C

MS: $[(C_5H_5)(CO)_nW(C_{12}H_{16}NS)]^+$ (n=3,2,1,0); $[C_{12}H_{16}NS]^+$

MG: 570 (in Aceton)

$C_{20}H_{21}NO_3SW$ Gef.: C 45.28 H 4.10 N 2.49 O 9.72 S 6.01
(539.31) Ber.: C 44.54 H 3.92 N 2.60 O 8.90 S 5.95%

40) Dicarbonyl(h⁵-cyclopentadienyl)(2-diäthylamino-3-phenylthio-
acryloyl-C¹,S)molybdän(II) (10b)

Darstellung und Aufarbeitung völlig analog zu 42). Gelbe pulvrige Substanz.

Schmp. 93-95°C

MS: $[(C_5H_5)(CO)_nMo(C_{12}H_{16}NS)]^+$ (n=3,2,1,0); $[C_{12}H_{16}NS]^+$

$C_{20}H_{21}MoNO_3S$ Gef.: C 53.13 H 5.04 N 3.08
(451.57) Ber.: C 53.20 H 4.72 N 3.10%

41) Dicarbonyl-trimethylphosphit(h⁵-cyclopentadienyl)(1-diäthyl-
amino-prop-1-enyl)wolfram(II) (12a)

85mg (0.2mmol) (2i) werden mit 22mg (0.2mmol) (1f) in 0.4ml Benzol während vier Stunden umgesetzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt (RT/10⁻³ Torr) und der Rückstand durch Anreiben mit 2ml Pentan zur Kristallisation gebracht. Hellgelbe pulvrige Substanz.

Schmp. 57-62°C

MS: $[(C_5H_5)[P(OCH_3)_3](CO)_nW(C_7H_{14}N)]^+$ (n=1,0); $[P(OCH_3)_3]^+$;
 $[C_7H_{14}N]^+$

$C_{17}H_{28}NO_5PW$ Gef.: C 36.35 H 5.03 N 2.44
(541.24) Ber.: C 37.73 H 5.21 N 2.59%

42) Monocarbonyl-trimethylphosphit(h⁵-cyclopentadienyl)(2-di-
äthylamino-2-3-h-acryloyl)molybdän(II) (13a)

300mg (0.86mmol) (2k) in 5ml Et₂O werden zu einer äquimola-
ren Menge an (1b) in 5ml Et₂O bei Raumtemperatur unter Rühren
getropft, wobei sofort eine Orangefärbung auftritt. Nach 2 h wird
das Lösungsmittel entfernt (RT/10 Torr) und der ölige Rückstand
mit 5ml Pentan gerührt, wobei sich eine gelbe, kristalline Verbin-
dung bildet.

Schmp. 68-72°C

MS: $[(C_5H_5)][P(OCH_3)_3](CO)_nMo(C_6H_{12}N)]^+$ (n=1); $[(C_5H_5)(CO)_nMo-$
 $(C_6H_{12}N)]^+$ (n=2,1,0); $[P(OCH_3)_3]^+$; $[C_6H_{12}N]^+$

$C_{16}H_{26}MoNO_5P$ Gef.: C 44.50 H 6.47 N 3.42
(439.30) Ber.: C 43.47 H 5.96 N 3.19%

43) Monocarbonyl-trimethylphosphit(h⁵-cyclopentadienyl)(2-morpho-
lino-2-3-h-acryloyl)molybdän(II) (13b)

660mg (1.9mmol) (2k) in 10ml THF werden zur auf -78°C ge-
kühlten Lösung von 0.3ml (1c) (ca. 2.2mmol) in 10ml THF unter Rüh-
ren getropft. Erst bei Erreichen von Raumtemperatur verfärbt sich
die Lösung orange. Nach 2 h wird das Solvens abgezogen (RT/10 Torr)
und der Rückstand mit 3 x 10ml Pentan gewaschen: gelber Feststoff.

Schmp. 85-90°C

$C_{16}H_{24}MoNO_6P$ Gef.: C 41.38 H 5.30 N 3.06
(453.29) Ber.: C 42.40 H 5.34 N 3.09%

44) Reaktionsprodukt (14a) aus der Umsetzung von (1f) mit (2m)

750mg (3.5mmol) (2m) in 9ml Et₂O werden in eine Lösung von 0.5ml (3.5mmol) (1f) in 5ml Et₂O getropft. Zusatz von 20ml Pentan und Kühlen auf -30°C während mehrerer Stunden liefert geringe Mengen rötlich-weißer wachsartiger Blättchen, die sich bei Lufteinwirkung zu einem roten Öl zersetzen.

Schmp. 50-54°C

MS: $[(CO)_n Mn(C_7H_{14}N)]^+$ (n=5 bis 0); $[C_8H_{14}NO]^+$; $[C_7H_{14}N]^+$;
 $[Mn(C_2H_5)_2]^+$

MG: 275 (in THF)

C₁₂H₁₄MnNO₅ Gef.: C 46.95 H 4.69 N 4.01
 (307.18) Ber.: C 46.92 H 4.59 N 4.55%

45) Reaktionsprodukt (14b) aus der Umsetzung von (1f) mit (2n)

420mg (1.0mmol) (2n) in 10ml Et₂O werden mit 100mg (1.0mmol) (1f) in 5ml Et₂O umgesetzt. Dabei scheidet sich nach kurzer Zeit aus der orangefarben verfärbten Lösung ein gelber Niederschlag ab. Nach Abdekantieren wird mit 3 x 10ml Pentan gewaschen.

Schmp. 81°C

MS: 81°C

MS: $[(CO)_n Mn(C_7H_{14}N)]^+$ (n=4); $[C_7H_{14}N]^+$; $[P(C_6H_5)_3]^+$

C₂₉H₂₉MnNO₄P Gef.: C 62.92 H 5.48 N 2.43
 (541.47) Ber.: C 64.33 H 5.40 N 2.59%

46) Reaktionsprodukt (15) aus der Umsetzung von (1f) mit (2q)

770mg (3.0mmol) (2q) werden in 30ml Benzol suspendiert und mit 400mg (1f) versetzt. Nach ca. 30 min hat sich alles (2q) aufgelöst. Beim Abziehen des Lösungsmittels (RT/10⁻³ Torr) kristallisiert eine gelbe Festsubstanz aus.

Schmp. 99-101°C

MS: $[(C_5H_5)_2ClZr(C_7H_{15}N)]^+$; $[(C_5H_5)_2ClZr(C_5H_9N)]^+$; $[Cp_2ClZr]^+$;
 $[CpClZr]^+$; $[C_7H_{15}N]^+$; $[C_7H_{14}N]^+$

$C_{17}H_{24}ClNzr$ Gef.: C 55.26 H 6.73 N 2.97
 (369.06) Ber.: C 55.33 H 6.55 N 3.79%

47) Reaktionsprodukt (16a) aus der Umsetzung von (1f) mit
 $Cp(CO)_3WEt$

350mg (1.0mmol) $Cp(CO)_3WEt$ werden in 50ml DMF gelöst und bei 50°C mit 220mg (2.0mmol) (1f) versetzt. Nach vier Tagen, wobei am zweiten und dritten Tag jeweils die gleiche Menge (1f) zugegeben wird, ist die Reaktion praktisch quantitativ. Das Lösungsmittel wird bei 50°C/10⁻³ Torr abgezogen. Das Produkt wird mit Toluol als Laufmittel über Cellulose unter Inertgas chromatographiert, wobei eine braune und eine rote Zone auftritt. Die schneller laufende braune Zone wird eluiert, das Lösungsmittel bei 50°C/10⁻³ Torr abgezogen und der ölige Rückstand zwei mal mit 5ml Pentan gewaschen, wobei ein braungelbes, kristallines Produkt entstand. Geringe Ausbeute an (16a), das bei 100°C/10⁻³ Torr als orangefarbenes starres Öl sublimiert.

MS: $[(C_5H_5)(CO)_nW(C_9H_{18}N)]^+$ (n=3,2,1,0); 150 = $[C_{10}H_{16}N]^+$ (?)

48) Reaktionsprodukt (16b) aus der Umsetzung von (1f) mit
 $Cp(CO)_3MoMe$

250mg (1.0mmol) $Cp(CO)_3MoMe$ und 220mg (2.0mmol) (1f) reagieren in Et₂O in einer Woche quantitativ ab, wobei sich die Lösung dunkelrot färbt (die Umsetzung verläuft bei Temperaturerhöhung

und/oder Verwendung eines Lösungsmittels höherer Polarität (THF, DMF) wesentlich rascher). Nach Abziehen des Lösungsmittels und bei Rühren mit Pentan fällt das Produkt (16b) als weißlichgelber, kristalliner Feststoff an.

Schmp. 96-98°C

MS: $[(C_5H_5)(CO)_n Mo(C_8H_{16}N)]^+$ (n=3,2,1,0); 136 = $[C_9H_{14}N]^+$ (?)

MG: 374 (in $CHCl_3$)

$C_{16}H_{21}MoNO_3$	Gef.:	C 50.07	H 5.52	N 3.45
(371.29)	Ber.:	C 51.76	H 5.70	N 3.77

49) Reaktionsprodukt (16c) aus der Umsetzung von (1f) mit
 $Cp(CO)_3MoEt$

270mg (1.0mmol) $Cp(CO)_3MoEt$ und 220mg (2.0mmol) (1f) werden in 7ml THF auf 50°C erwärmt. Nach 45 min wird das Lösungsmittel abgezogen (50°C/10 Torr) und der ölige Rückstand mit 2ml Pentan gerührt, wobei (16c) als gelber Farbstoff auskristallisiert. Sublimation bei 70°C/10⁻³ Torr liefert (16c) als gelbes Öl.

Schmp. 135°C

MS: $[(C_5H_5)(CO)_n Mo(C_9H_{18}N)]^+$ (n=3,2,1,0); 150 = $[C_{10}H_{16}N]^+$ (?)

$C_{17}H_{23}MoNO_3$	Gef.:	C 51.64	H 5.94	N 4.01
(385.32)	Ber.:	C 52.99	H 6.02	N 3.63%

50) Reaktionsprodukt (52d) aus der Umsetzung von (1f) mit
 $Cp(CO)_3MoCH_2Ph$

240mg (0.7mmol) $Cp(CO)_3MoCH_2Ph$ und 110mg (1.0mmol) (1f) werden zwei Tage lang in 5ml THF auf 50°C gehalten. Nach Zugabe von 10ml Pentan scheiden sich bei -20°C gelbe Kristalle ab.

Schmp. 118-120°C

MS: $[(C_5H_5)(CO)_n Mo(C_{14}H_{20}N)]^+$ ($n=3,2,1,0$); $212 = [C_{15}H_{18}N]^+$ (?)
 $[C_7H_7]^+$

MG: 442 (in $CHCl_3$)

$C_{22}H_{25}MoNO_3$ Gef.: C 59.58 H 5.76 N 3.15 O 10.69
 (447.39) Ber.: C 59.06 H 5.63 N 3.13 O 10.73%

5i) 2,2-Dicarbonyl-2(h⁵-cyclopentadienyl)-5-methyl-3-morpholino-
 1,2-oxamolybdänol (17)

1g (4.0mmol) $Cp(CO)_3MoMe$ werden in 10ml THF gelöst, mit 450mg (4.0mmol) (1c) versetzt und die Lösung eine Stunde lang auf 50°C erwärmt. Zur Vervollständigung der Reaktion werden weitere 4mmol (1c) zugegeben. Nach insgesamt drei Stunden ist die Reaktion beendet. Das THF wird abgezogen (RT/10⁻³ Torr) und der zähe dunkelrote Rückstand mit 10ml Pentan 12 h gerührt. Die Pentanphase wird abgetrennt und das Lösungsmittel abgezogen. Das Produkt wird daraufhin in Et₂O gelöst und durch Einengen der Lösung zur Kristallisation gebracht. Mäßige Ausbeute an (17) (gelborangene Kristalle).

Schmp. 108°C

MS: $[(C_5H_5)(CO)_n Mo(C_8H_{12}NO_2)]^+$ ($n=2,1,0$); $[(C_5H_5)Mo(C_4H_6NO)]^+$;
 $[(C_5H_5)Mo(C_4H_5O)]^+$; $[N(CH_2CH_2)_2O]^+$

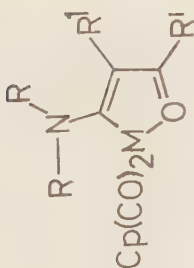
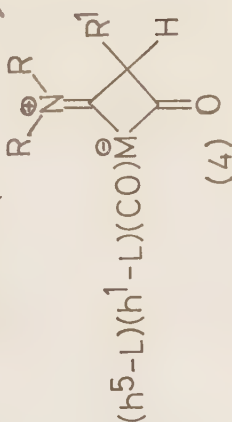
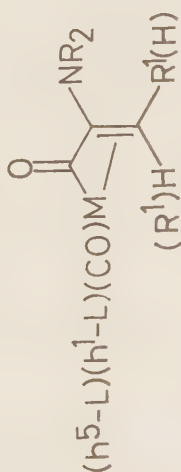
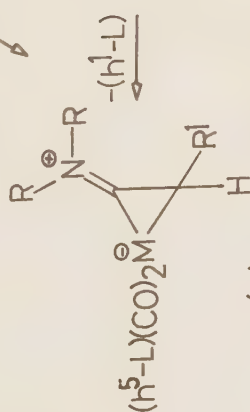
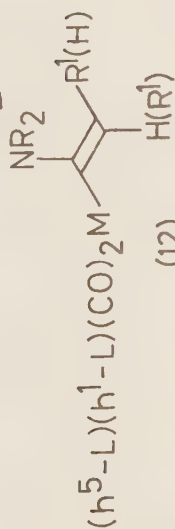
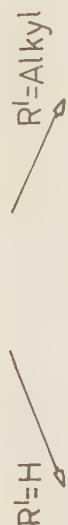
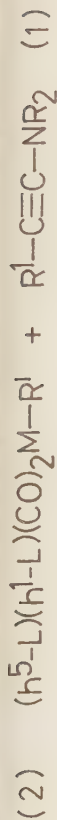
$C_{15}H_{17}MoNO_4$ Gef.: C 48.39 H 4.91 N 4.43
 (371.24) Ber.: C 48.53 H 4.61 N 3.77%

F. Zusammenfassung

Die Insertion von Inaminen (1) in die Metall-Wasserstoff-Bindung von Metallcarbonylhydriden des Typs $(h^5-L)(h^1-L)(CO)_2^{M-H}$ (2) führt zu h^1 -1-Aminovinyl-Komplexen, die für $(h^1-L) = PR_3^3$ isolierbar bzw. nachweisbar sind (12). Intramolekulare CO-Insertion in die Metall-Vinyl-Bindung führt zu den h^3 -Acryloyl-Komplexen (3) $(h^1-L=CO)$ und (13) $(h^1-L=PR_3^3)$. Cyclische h^2 -Acylaminocarbene (4) werden in einer thermischen Isomerisierungsreaktion aus (3) erhalten. Abspaltung von $(h^1-L) = CO$ bzw. PR_3^3 aus (3), (4), (12) und (13) liefert $CC-h^2$ -Ketenimmonium-Komplexe (5).

Die Umsetzung von Metallalkylkomplexen mit Inaminen führt zu den 1:1-Addukten (16) (deren Struktur nicht aufgeklärt werden konnte) und dem Chelatkomplex (17). Die Bildung von (17) erfolgt dabei über eine reaktive Metall-Acyl-Zwischenstufe, d.h. im ersten Reaktionsschritt schiebt sich CO intramolekular in die M-Alkyl-Bindung ein.

Danach unterscheidet sich die Reaktionsweise der Inamine Metallcarbonylalkylen gegenüber grundsätzlich von der mit Metallcarbonylhydriden, bei der erst Insertion der $C\equiv C$ -Bindung in die M-H-Bindung und anschließend CO-Einschiebung in die M-C-Bindung erfolgt. Ursache dieses unterschiedlichen Verhaltens ist die im Vergleich zur Metall-Wasserstoff-Bindung wesentlich größere Stärke der Metall-Kohlenstoff- σ -Bindung.



G Literaturverzeichnis

- 1) H.G.Viehe, "Chemistry of Acetylenes"; Marcel Dekker; New York (1969).
- 2) T.Bottin-Strzalko, M.J.Pouet und M.P.Simonnin; Org.Magn.Res. 8(1976)120.
- 3) J.Ficini; Tetrahedron Lett. 32(1976)1449.
- 4) W.F.Verhelst und W.Drenth; J.Amer.Chem.Soc. 96(1974)6692.
- 5) H.G.Viehe, R.Fuks, und M.Reinstein; Angew.Chem. 76(1964)571.
- 6) H.G.Viehe; Angew.Chem. 79(1967)744.
- 7) J.Ficini und C.Barbara; Tetrahedron Lett. (1966)6425.
- 8) R.Gompper und G.Seybold; Angew.Chem. 80(1968)804.
- 9) M.Neuenschwander und A.Niederhauser; Chimia 22(1968)491.
- 10) M.Neuenschwander und A.Niederhauser; Helv.Chem.Acta 53(1970)519.
- 11) R.Gompper, S.Mensch und G.Seybold; Angew.Chem. 87(1975)704.
- 12) P.M.Treichel, E.Pitcher und F.G.A.Stone; Inorg.Chem. 1(1962)511.
- 13) A.W.Johnson, L.Mervyn, N.Shaw und E.L.Smith; J.Chem.Soc.(1963) 4146.
- 14) M.Dubeck und R.A.Schell; Inorg.Chem. 3(1964)1757.
- 15) J.M.Pratt, A.O.Hill und R.J.P.Williams; Proc.Roy.Soc.(A)288(1965) 353
- 16) J.B.Wilford, A.Forster und F.G.A.Stone; J.Chem.Soc.(1965)6519.
- 17) J.B.Wilford und F.G.A.Stone; Inorg.Chem. 4(1965)93.
- 18) H.C.Clark und W.C.Tsang; J.Amer.Chem.Soc. 89(1967)533.
- 19) R.C.Fahey und Do-GaeLee; J.Amer.Chem.Soc. 89(1967)2780.
- 20) G.N.Schrauzer und R.Windgassen; J.Amer.Chem.Soc. 89(1967)1999.
- 21) M.J.Trocha-Grimshaw und H.B.Henbest; Chem.Comm.(1968)757.
- 22) D.A.Harbourne und F.G.A.Stone; J.Chem.Soc.(A) (1968)1765.
- 23) M.J.Bruce, D.A.Harbourne, F.Waugh und F.G.A.Stone; J.Chem.Soc. (1968)895.
- 24) R.G.Fahey und Do-Gae-Lee; J.Amer.Chem.Soc. 90(1968)2120.
- 25) B.L.Booth und G.Hargreaves; J.Chem.Soc.(A) (1969)2766.
- 26) W.H.Baddley und M.S.Fraser; J.Amer.Chem.Soc. 91(1969)3661.
- 27) B.L.Booth und R.G.Hargreaves; J.Chem.Soc.(A)(1970)307.
- 28) H.Yamazaki und N.Hagihara; J.Organomet.Chem. 21(1970)431.
- 29) P.C.Wailes, H.Weigold und A.P.Bell; J.Organomet.Chem. 27(1971) 373.
- 30) T.Blackmore, M.J.Bruce, F.G.A.Stone, R.E.Davis und A.Garza; Chem.Comm.(1971)852.

- 31) G.L.McClure und W.H.Baddley; J.Organomet.Chem. 27(1971)155.
- 32) B.L.Booth und G.Hargreaves; J.Organomet.Chem. 33(1971)365.
- 33) A.Nakamura und S.Otsuka; J.Amer.Chem.Soc. 94(1972)1886.
- 34) B.L.Booth und A.D.Lloyd; J.Organomet.Chem. 35(1972)195.
- 35) W.H.Baddley und M.S.Fraser; J.Organomet.Chem. 36(1972)377.
- 36) J.Clemens, M.Green, M.C.Kuo, C.J.Fritchie, J.T.Mague und F.G.A.Stone; Chem.Comm.(1972)53.
- 37) J.Schwartz, D.W.Hart und J.L.Holden; J.Amer.Chem.Soc. 94(1972)9269.
- 38) H.C.Clark und R.K.Mittal; Can.J.Chem. 51(1973)1511.
- 39) R.M.Kirchner und J.A.Ibers; J.Amer.Chem.Soc. 95(1973)1095.
- 40) C.Eaborn, N.Farrell und A.Pidcock; Chem.Comm.(1973)766.
- 41) T.Blackmore, M.J.Bruce, F.G.A.Stone, R.E.Davis und A.Garza; J.Chem.Soc. Dalton (1974)106.
- 42) J.A.Labinger, J.Schwartz und J.M.Townsend; J.Amer.Chem.Soc. 96(1974)4009.
- 43) W.H.Baddley und G.B.Tupper; J.Organomet.Chem. 67(1974) C16.
- 44) R.Zanella, F.Canziani, R.Ros und M.Graziani; J.Organomet.Chem. 67(1974)449.
- 45) J.Ojima, M.Kumagai und Y.Nagai; J.Organomet.Chem. 66(1974)C14.
- 46) R.G.Fahey, M.T.Payne und L.Gouin; Tetrahedron Lett.(1974)2889.
- 47) J.A.Labinger und J.Schwartz; J.Amer.Chem.Soc. 97(1975)1596.
- 48) J.L.Davidson, M.Green, F.G.A.Stone und A.J.Welch; Chem.Comm.(1975)286.
- 49) D.W.Hart, T.F.Blackburn und J.Schwartz; J.Amer.Chem.Soc. 97(1975) 679.
- 50) Y.Tohida, K.Sonogashira und N.Hagihara; J.Organomet.Chem. 110(1976) C53.
- 51) A.Nakamura und S.Otsuka; J.Mol.Catal. 1(1975/76)285.
- 52) T.Mitsudo, H.Nakanishi, T.Inubushi, J.Morishima, Y.Watanabe und Y.Takegami; Chem.Comm.(1976)416.
- 53) R.M.Laine und P.C.Ford; J.Organomet.Chem. 124(1977)29.
- 54) R.A.Sanchez-Delgado und G.Wilkinson; J.Chem.Soc. Dalton(1977)804.
- 55) M.Baird, J.Mague, J.Osborn und G.Wilkinson; J.Chem.Soc.(A)(1967)1347.
- 56) P.M.Treichel und F.G.A.Stone; in "Advances in Organometallic Chemistry" 1(1964)143; Academic Press, New York,London.
- 57) R.F.Heck in "Organotransition Metal Chemistry" (1974) 168. Academic Press, New York.

- 58) J.Schwartz und J.A.Labinger; Angew.Chem. 88(1976)402.
- 59) S.Otsuka und A.Nakamura; in "Advances in Organometallic Chemistry" 14(1976)251, Academic Press New York,London.
- 60) H.D.Kaesztz und B.Saillant; Chem.Rev. 72(1972)231.
- 61) A.J.Leusink, H.Budding und J.W.Marsmann; J.Organomet.Chem. 9(1967)285.
- 62) M.A.Kazankova, T.I.Zverkova und I.F.Lutsenko; Zh.Obshch.Khim. 45(1975)2044.
- 63) M.A.Kazankova, T.I.Zverkova, M.Z.Levin und I.F.Lutsenko; Zh.Obshch.Khim. 44(1974)230; CA 80,96113q.
- 64) M.A.Kazankova, T.I.Zverkova, M.Z.Levin und I.F.Lutsenko; Zh.Obshch.Khim. 45(1975)73; CA 82, 171156c.
- 65) J.J.Eisch, H.Gopal und S.G.Rhee; J.Org.Chem 40(1975)2064.
- 66) J.M.Birmingham; "Advances in Organometallic Chemistry" 2(1964) 365, Academic Press, New York,London.
- 67) F.A.Cotton und M.A.Lukehart; J.Amer.Chem.Soc. 93(1971)2672.
- 68) W.Beck, A.Melnikoff und R.Stahl; Chem.Ber. 99(1966)3712.
- 69) R.F.Heck und D.S.Breslow; J.Amer.Chem.Soc. 83(1961)1097.
- 70) R.F.Heck; J.Amer.Chem.Soc. 85(1963)651.
- 71) R.F.Heck; J.Amer.Chem.Soc. 85(1963)3116.
- 72) T.A.Mitsudo, H.Nakanishi, T.Inubushi, J.Morishima, Y.Watanabe und Y.Takegami; Chem.Comm.(1976)416.
- 73) R.B.King und M.B.Bisnette; J.Organomet.Chem. 2(1964)15.
- 74) J.A.Mc Cleverty und G.Wilkinson; J.Chem.Soc. (1963)4096.
- 75) H.G.Alt; J.Organomet.Chem. 124(1977)167.
- 76) J.Benaim, J.Y.Mérour und J.L.Roustan; Tetrahedron Lett.(1971)983.
- 77) P.J.Craig und M.Green; J.Chem.Soc.(A) (1968)1978.
- 78) Y.Yamamoto und H.Yamazaki; Bull.Chem.Soc.Japan 43(1970)143.
- 79) M.Herberhold; Metal- π -Complexes (1974), Elsevier Scientific Publishing Company.
- 80) F.H.Köhler, H.J.Kalder und E.O.Fischer; J.Organomet.Chem.113 (1976)11.
- 81) B.E.Mann "Advances in Organometallic Chemistry", 12(1974)135, Academic Press, New York,London.
- 82) F.H.Köhler, H.J.Kalder und E.O.Fischer; J.Organomet.Chem. 85(1975) C19.
- 83) K.R.Aris, V.Aris und J.M.Brown; J.Organomet.Chem. 42(1972) C67.
- 84) R.B.King und K.C.Hodges; J.Amer.Chem.Soc. 97(1975)2702.

- 85) D.H.Williams; Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie (1971), Georg Thieme Verlag, Stuttgart.
- 86) E.Breitmaier und W.Voelter "¹³C-NMR-Spectroscopy" (1974) Verlag Chemie.
- 87) M.Chisholm und S.Godleski in "Progress in Inorganic Chemistry" 20(1976)299, J.Wiley & Sons, New York, Sidney,Toronto,London.
- 88) R.P.Hughes und J.Powell; J.Organomet.Chem. 60(1973)427.
- 89) H.P.Fritz; Chem.Ber. 94(1961)1217.
- 90) C.Sourisseau, J.Guillermet und B.Pasquier; Chem.Phys.Lett.26 (1974)564.
- 91) M.L.H.Green und A.N.Stear; J.Organomet.Chem. 1(1963)230.
- 92) J.W.Faller, C.C.Chen, M.J.Mattina und A.Jakubowski; J.Organomet.Chem. 1(1963)230.
- 93) J.A.Pople und D.P.Santry; Mol.Phys. 8(1964)1.
- 94) L.V.Interrante, M.A.Bennett und R.S.Nyholm; Inorg.Chem. 5 (1966)2212.
- 95) J.L.Roustan, C.Charrier, J.Y.Mérour und J.Benaim; J.Organomet.Chem. 38(1972) C37.
- 96) J.L.Davidson, M.Green, J.Z.Nyathi, C.Scott, F.G.A.Stone, A.J.Welch und P.Woodward; Chem.Comm.(1976)714.
- 97) J.W.Faller, B.V.Johnson und C.D.Schaeffer,Jr.; J.Amer.Chem.Soc. 98(1976)1395 .
- 98) J.W.Faller, C.C.Chen, M.J.Mattina und A.Jakubowski; J.Organomet.Chem. 52(1973)361.
- 99) T.Mitsudo, Y.Watanabe, H.Watanabe, H.Nakanishi, T.Inubushi, J.Morishima, K.Nakatsu, Y.Inai und Y.Takegami; VIIIth International Conference on Organometallic Chemistry (1977) Kyoto, Japan.
- 100) W.L.Jolly; Inorg.Synth. 11(1968)117, Mc Graw Hill New York, San Francisco,Toronto,London,Sidney.
- 101) A.N.Nesmeyanov, G.G.Alexandrov, N.G.Bokii, J.B.Zlotina, Yu.T.Struchov und N.E.Kolobova; J.Organomet.Chem. 111(1976)C 9.
- 102) A.Wojcicki in "Advances in Organometallic Chemistry", 11(1973)87 Academic Press, New York,London.
- 103) R.G.Guy und B.L.Shaw in "Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry" 4(1962)102, Academic Press, New York,London.
- 104) W.Danzer; Dissertation, Univ.München (1976).
- 105) E.O.Fischer; Inorganic Synthesis 7(1963)136.

- 106) S.Trofimenko; J.Amer.Chem.Soc. 91(1969)588.
- 107) P.Kalck, R.Pince, R.Poilblanc und J.Roussel; J.Organomet. Chem. 24(1970)445.
- 108) A.Bainbridge, P.J.Craig und M.Green; J.Chem.Soc.(A)(1968)2715.
- 109) P.Kalck, R.Poilblanc; C.R.Acad.Sci.Ser. C267(1968)536.
- 110) W.Hieber, G.Faulhaber und F.Theubert; Z.Naturforsch.15b (1960)326.
- 111) D.Evans, G.Yagupsky und G.Wilkinson; J.Chem.Soc.(A) (1968)2660.
- 112) W.Hieber und G.Wagner; Z.Naturforsch. 13b(1958)339.
- 113) M.L.H.Green, J.A.McCleverty, L.Pratt und G.Wilkinson; J.Chem. Soc.(1961)4854 .
- 114) B.Kautzner, P.C.Wailes und H.Weigold; Chem.Comm.(1969)1105.
- 115) L.Brandsmä; Recl.Trav.Chim.Pays-Bas 90(1971)265.
- 116) J.Ficini und C.Barbara; Bull.Soc.Chim.France (1965)2787.
- 117) J.Ficini, J.Besseyre und A.Krief; Bull.Soc.Chim.France (1976) 987.
- 118) A.J.Hubert und H.G.Viehe; J.Chem.Soc.(C) (1968)228.
- 119) L.Ghosez, B.Haveaux und H.G.Viehe; Angew.Chem. 81(1969)486.
- 120) S.Y.Delavarenne und H.G.Viehe; Tetrahedron Lett. (1969)4761.
- 121) J.Ficini und A.Dureault; C.R.Acad.Sci.Ser. C273(1971)289.
- 122) G.Seybold; Dissertation, Univ.München (1969).
- 123) H.Berger und H.Nöth; unveröffentl.Ergebnisse
- 124) A.Davison, J.A.Mc Cleverty und G.Wilkinson; J.Chem.Soc. (1963) 1133.
- 125) F.A.Cotton, J.L.Down und G.Wilkinson; J.Chem.Soc. (1959)833.
- 126) B.L.Booth und R.N.Hazeldine; J.Chem.Soc. A; (1966)157.
- 127) M.J.Mays und S.M.Pearson; J.Chem.Soc. A, (1968)2291.
- 128) S.S.Bath und L.Vaska; J.Amer.Chem.Soc. 85(1963)3500.
- 129) E.O.Fischer; Angew.Chem. 86(1974)651.
- 130) C.P.Casey, W.R.Brunshold und J.Koch; Inorg.Chem. 15(1976)1991.
- 131) B.L.Booth, M.Gardner und R.N.Hazeldine; J.Chem.Soc. Dalton Trans.(1975)1863.
- 132) S.F.Dyke "The Chemistry of Enamines" (1973), Cambridge, University Press.
- 133) E.O.Fischer und K.Fichtel; Chem.Ber. 94(1961)1200.
- 134) W.Beck und K.Schlöter; unveröffentl.Ergebnisse.
- 135) E.O.Fischer und E.Moser; J.Organomet.Chem. 2(1964)230.
- 136) E.M.Baddley, B.J.L.Kilby und R.L.Richards, J.Organomet.Chem.27 (1971) C37.

- 137) G.Opitz und H.Mildenberger; Liebigs Ann.Chem. 649(1961)26.
- 138) K.Brodersen, G.Opitz, D.Breitinger und D.Menzel; Chem.Ber. 97(1964)1155.
- 139) Y.Shvo, E.C.Taylor und J.Bartulin; Tetrahedron Lett.(1967)3259.
- 140) N.L.Allinger und E.L.Eliel; "Topics in Stereochemistry" 7(1973), J.Wiley & Sons, New York,London,Sidney,Toronto.
- 141) G.Isaksson, J.Sandström und J.Wennerbeck; Tetrahedron Lett. (1967)2233.
- 142) H.Kessler; Chem.Ber. 103(1970)973.
- 143) R.Huisgen und K.Herbig; Liebigs Ann.Chem. 688(1965)98.
- 144) R.Huisgen, K.Herbig, A.Segl und H.Huber; Chem.Ber. 99(1966) 2526.
- 145) H.E.A.Kramer und R.Gompper; Tetrahedron Lett.(1963)969.
- 146) H.Brunner und W.A.Herrmann; Angew.Chem. 84(1972)442.
- 147) R.S.Cahn, C.Ingold und V.Prelog; Angew.Chem. 78(1966)413.
- 148) K.Stanley und M.C.Baird; J.Amer.Chem.Soc. 97(1975)6598.
- 149) D.F.Dernash und M.C.Baird; J.Organomet.Chem. 127(1977) C55.
- 150) W.Petri; Dissertation, Univ.München (1977).
- 151) H.Brunner, E.O.Fischer und M.Lappus; Angew.Chem. 83(1971)1022.
- 152) K.H.Dötz und C.G.Kreiter; J.Organomet.Chem. 99(1975)309.
- 153) A.G.Cook "Enamines"; (1969) Marcel Dekker, New York.
- 154) M.L.H.Green, L.G.Mitchard und M.G.Swanwick; J.Chem.Soc.A (1971) 794.
- 155) C.G.Kreiter; Angew.Chem. 80(1968)402.
- 156) H.Kessler; Angew.Chem. 82(1970)237.
- 157) R.B.King und M.S.Saran; Inorg.Chem. 14(1975)1018.
- 158) H.Günther "NMR-Spektroskopie" (1973) Georg Thieme Verlag, Stuttgart.
- 159) H.Böhme und H.G.Viehe "Iminium Salts in Organic Chemistry" (1976), J.Wiley & Sons, New York,London,Sidney,Toronto.
- 160) W.Beck und K.Schorpp; Z.Naturforsch. 28B(1973)738.
- 161) A.D.Redhouse und W.A.Herrmann; Angew.Chem. 88(1976)652
- 162) H.Weingarten; J.Org.Chem. 35(1970)3970.
- 163) H.Brunner; Top.Curr.Chem. 56(1975)67.
- 164) J.W.Faller und B.V.Johnson; J.Organomet.Chem. 88(1975)101.
- 165) G.Pairo und A.Panunzi; J.Amer.Chem.Soc. 86(1964)5148.
- 166) G.Pairo und A.Panunzi; J.Amer.Chem.Soc. 88(1966)4843.
- 167) T.Y.Orlova , P.V.Petrovski, V.N.Setkina und D.N.Kursanov; J.Organomet.Chem. 67(1974) C23.

- 168) H.Alt, M.Herberhold, C.G.Kreiter und H.Strack, J.Organomet. Chem. 77(1974)353.
- 169) R.Cramer; J.Amer.Chem.Soc. 86(1964)217.
- 170) C.White und R.J.Mawby; J.Chem.Soc. (A) (1971)941.
- 171) A.J.Hart-Davis, C.White und R.J.Mawby; Inorg.Chim.Acta 4 (1970)441.
- 172) R.J.Mawby und C.White; Chem.Comm.(1968)312.
- 173) C.White und R.J.Mawby; Inorg.Chim.Acta 4(1970)261.
- 174) H.G.Alt; Angew.Chem. 88(1976)800.
- 175) H.G.Alt; J.Organomet.Chem. 127(1977)349.
- 176) E.W.Abel; Organomet.Chem.Rev.2(1967)443.
- 177) W.Beck, W.Danzer und R.Höfer; Angew.Chem. 85(1973)87.
- 178) E.W.Abel, R.P.Bush, F.J.Hopton und C.R.Jenkins; Chem.Comm. (1966)58.
- 179) Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie" 9(1955)175 Georg Thieme Verlag, Stuttgart.
- 180) A.D.U.Hardy und G.A.Sim; J.Chem.Soc. Dalton.Trans.(1972)1900.
- 181) T.A.George und C.D.Turnipseed; Inorg.Chem. 12(1973)394.
- 182) D.L.Beach und K.W.Barnett; J.Organomet.Chem. 97(1975) C27.
- 183) G.Mavel in "Annual Reports on NMR-Spectroscopy" 5B(1973)49, Academic Press, London, New York.
- 184) M.H.Chisholm und H.C.Clark; J.Amer.Chem.Soc. 94(1972)1532.
- 185) M.H.Chisholm, H.C.Clark und L.E.Manzer; Inorg.Chem. 11(1972)1269.
- 186) A.R.Dias und M.L.H.Green; J.Chem.Soc.(A) (1971)1951.
- 187) J.W.Faller und A.S.Anderson; J.Amer.Chem.Soc. 91(1969)1550.
- 188) J.W.Faller, A.S.Anderson und Chin-Chun-Chen; J.Organomet.Chem. 17(1969)P7.
- 189) J.W.Faller und A.S.Anderson; J.Amer.Chem.Soc. 92(1970)5852.
- 190) P.Kalck und R.Poilblanc; J.Organomet.Chem. 19(1969)115.
- 191) P.Kalck, R.Pince, R.Poilblanc und J.Roussel; J.Organomet.Chem. 24(1970)445.
- 192) H.G.Alt; Chem.Ber. 110(1977)2862.
- 193) K.H.Dötz und C.G.Kreiter; J.Organomet.Chem. 99(1975)309.
- 194) K.H.Dötz; J.Organomet.Chem. 118(1976) C13.
- 195) K.H.Dötz, und C.G.Kreiter; Chem.Ber. 109(1976)2026.
- 196) K.H.Dötz und J.Pruskil; J.Organomet.Chem. 132(1977)115.
- 197) E.O.Fischer, W.Hafner und H.O.Stahl; Z.Anorg.Allg.Chem. 282 (1955)47.

Im Text verwendete Abkürzungen

Cp	h^5 -Cyclopentadienyl
Diglyme	Diglykoldimethyläther
DMF	Dimethylformamid
DMG	Dimethylglyoxim
DMSO	Dimethylsulfoxid
DPM	Dipivalomethanato
Et	Äthyl
Et ₂ O	Diäthyläther
$\Delta G^\ddagger$	freie Aktivierungsenthalpie
HBpz ₃	h^3 -Hydridotris(1-pyrazolyl)borat
HMPT	Hexamethylphosphorsäuretriamid
Ind	h^5 -Indenyl
KOt-Bu	Kalium-tertiär-butylat
L	Ligand
LM	Lösungsmittel
M	Metall
MeCp	h^5 -Methylcyclopentadienyl
MG	Molmasse (osmometrisch)
OAc	Acetat
Ph	Phenyl
RT	Raumtemperatur
THF	Tetrahydrofuran

IR-Spektren:

(vs)	sehr stark
(s)	stark
(m)	mittel
(w)	schwach
(vw)	sehr schwach

¹H-NMR-Spektren:

s	Singulett
d	Dublett
t	Triplett
q	Quartett
m	Multiplett
br	breit
i	intern
J	Kopplungskonstante (wird in den Tabellen in Klammern angegeben)
n.a.	nicht aufgelöst

Lebenslauf

Am 28. Dezember 1948 wurde ich in Lauf /Bayern geboren. Meine Eltern sind Walter Brix und seine Ehefrau Hertha, geb. Maier.

Ab 1956 besuchte ich in Nürnberg die Volksschule und anschließend das Martin-Behaim-Gymnasium, das ich im Juni 1969 nach abgelegter Reifeprüfung verließ.

Im Wintersemester 1969/1970 begann ich das Studium der Chemie an der Ludwig-Maximilians-Universität München und legte dort im Oktober 1971 die Diplom-Vorprüfung und im Dezember 1973 den mündlichen Teil der Diplom-Hauptprüfung ab.

Nach Abschluß der Diplomarbeit im September 1974 begann ich unter der Anleitung von Prof. Dr. W. Beck mit der Anfertigung der Doktorarbeit.

Zwischen November 1974 und September 1975 war ich als Verwalter der Dienstgeschäfte eines wissenschaftlichen Assistenten tätig. Seit Oktober 1975 bin ich als wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Anorganische Chemie der Universität München beschäftigt.

